

العناصر الثقيلة (الصخرى) في الأرض والنبات والبيئة



الأستاذ الدكتور
عبد المنعم محمد بلبح



الناشر
الشنهaby للطبع والنشر والتوزيع

العناصر الثقيلة (الصغرى) فى الأرض والنبات والبيئة

دكتور

عبد المنعم محمد بلبع

B. Sc. Dipl. (Stat.), MS.c., Ph.D.

أستاذ علوم الأراضى والمياه

كلية الزراعة - جامعة الإسكندرية

١٤٢٢هـ - ٢٠٠١م

إسم الكتاب: العناصر الثقيلة (الصفري) فى الأرض والنبات والبيئة

إسم المؤلف: الأستاذ الدكتور/ عبد المنعم محمد بلبع

رقم الإيداع بدار الكتب والوثائق المصرية: ٢٠٠١/١٨٣١١

الترقيم الدولى: 8 - 40 - 5463 - 977 I.S.B.N.

الطبعة الأولى

الناشر: الشهابى للطبع والنشر والتوزيع

الطباعة: الشهابى للطبع والنشر والتوزيع

المركز الرئيسى: نهاية شارع درويش بك - ميدان غبريال - رمل الإسكندرية

تليفون: ٥٧٤٨٦١٨ تليفاكس: ٥٧٤١٢٣٣

المطابع: مرغم ك ٢٥,٥ طريق إسكندرية القاهرة الصحراوى - بحرى الطريق

شارع مسجد الإحسان - أمام مدخل المستعمرة

تليفونات: ٠١٠١١٨٩٠٣٠ - ٠١٢٢٤٤١٠٤٤ - ٠١٢٢٤٩٥٠٩٩

تحذير

جميع الحقوق محفوظة للمؤلف والناشر.

محظور طبع أو تصوير أو إخراج أو توليف أو إقتباس محتويات هذا

الكتاب أو جزء منه إلا بتصريح كتابى موثق من المؤلف والناشر.

ومن يتعرض لذلك يكون عرضة للمساءلة القانونية والجنائية.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَآيَةٌ لَهُمُ الْأَرْضُ الْمَيِّتَةُ أَحْيَيْنَاهَا وَأَخْرَجْنَا مِنْهَا حَبًّا فَمِنْهُ يَأْكُلُونَ ﴿٣٣﴾
وَجَعَلْنَا فِيهَا جَنَّاتٍ مِنْ نَخِيلٍ وَأَعْنَابٍ وَفَجَّرْنَا فِيهَا مِنَ الْعُيُونِ ﴿٣٤﴾
لِيَأْكُلُوا مِنْ ثَمَرِهِ وَمَا عَمِلَتْهُ أَيْدِيهِمْ أَفَلَا يَشْكُرُونَ ﴿٣٥﴾

بِسْمِ اللَّهِ
الرَّحْمَنِ
الرَّحِيمِ

سورة يس (الآيات ٣٣-٣٥)

محتويات الكتاب

صفحة

٥

مقدمة

٩

الباب الأول

١١

العناصر الثقيلة فى الأرض

١١

- مصادر العناصر الثقيلة أو الصغرى فى الأرض

الحديد - المنجنيز - الزنك - النحاس - السيلينيوم - الموليبدنيوم

٢١

- التفاعلات التى تؤثر على العناصر الثقيلة فى الأرض

٢١

تفاعل التبادل الأيونى

٢٥

- الأهمية التطبيقية للسعة التبادلية الكاتيونية

٢٧

- تحولات صور الحديد والزنك والمنجنيز فى الأراضى

٣٢

- تأثير جهد الأكسدة والإختزال على إمتصاص النباتات للمنجنيز

٣٣

- توزيع الحديد فى أجزاء النبات

٣٦

- المصادر الأرضية للكادميوم

٣٨

- العوامل الأرضية المؤثرة على إمتصاص النباتات للكادميوم

٥١

الباب الثانى

٥٣

العناصر الصغرى فى النبات

٥٥

- أسمدة الحديد

٥٧

- أعراض نقص الحديد على النباتات

- ٦٣ - أسمدة المنجنيز
- ٦٦ - أسمدة الزنك
- ٦٨ - أسمدة النحاس
- ٧٠ - أسمدة البورون
- ٧٣ - أسمدة الموليبدنيوم
- ٧٤ - اختبار محتوى الأراضى من العناصر الصغرى الميسورة للنبات
- ٧٨ - العوامل التى تؤثر على يسر بعض العناصر الصغرى للنبات فى الأرض
- ٨٢ - التأثير المتبادل للحديد والمنجنيز والزنك
- ٨٣ - ملخص دراسات عن العناصر الصغرى فى بعض الأراضى المصرية

٨٩

الباب الثالث

العناصر الثقيلة وتلوث البيئة

- ٩١ - العناصر الثقيلة غير المشعة
- ٩٤ - الرصاص ملوث أساسى
- ٩٩ - التلوث بالكاديوم
- ١١٣ - التلوث بالسيلينيوم
- ١١٥ - معالجة الأراضى الملوثة بالسيلينيوم
- ١١٩ - حمأة الصرف الصحى
- ١٢٢

علاج تلوث الأرض بالعناصر الثقيلة

- تثبيد حركة العناصر الثقيلة في الأرض

- المعالجة بالطرق انفيزيائية

- تأثير إضافات كبريتات الزنك وكبريتات الحديد على منجنيز الأرض

- إدمصاص الرصاص في الأرض

- العلاج الحيوي

- تجميع العناصر في النباتات

- تنفيذ المعالجة النباتية

- إستزاف الكاديوم في الأرض بواسطة نبات عباد الشمس

المراجع

مُقَدِّمَةٌ

منذ عدة سنوات لم تكن الدراسات تطرق أثر نقص العناصر الصغرى على إنتاج مختلف الحاصلات الزراعية فى مصر وكان ذلك يرجع إلى اعتقاد الباحثين بأن الأراضي المصرية غنية بهذه العناصر فضلا عن المقادير الضئيلة التي تحتاجها الحاصلات من هذه العناصر الصغرى .

وبعد بناء السد العالي واحتجاز الطمي أمامه فى بحيرة السد العالي بدأ الباحثون فى دراسة أثر عدم وصول الطمي إلى الأراضي المصرية ولكنهم بدأوا فى دراساتهم مقتنعين أن الطمي هو مصدر خصوبة الأراضي المصرية ليس فى العناصر الصغرى فقط بل فى عدد من العناصر الكبرى أيضا وكان أهم هذه العناصر الكبرى التي تركزت الأبحاث على نقصها هو البوتاسيوم وبمضى الوقت زاد النقد الموجه إلى السد العالي .

وقد دعا ذلك الكاتب إلى مراجعة هذه الأفكار مراجعة كمية بحساب مقدار الماء الذي يدخل الأراضي المصرية بعد إنشاء السد العالي وقبل إنشائه وتركيز البوتاسيوم فى الماء فى كلا الحالتين وكذا تركيزه فى الطمي الذي كان يدخل الأراضي المصرية قبل إنشاء السد العالي ثم بعد إنشائه وقد اتضح من الحساب زيادة مقدار البوتاسيوم الذي يدخل إلى الأراضي المصرية بعد إنشاء السد العالي عنه قبل إنشائه .

بعد أن هدأت موجة القلق من نقص البوتاسيوم أتجه الباحثون إلى دراسة العناصر الصغرى ومدى نقصها ومدى حاجة الحاصلات المصرية إلى التسميد بها ومن الدراسات العملية والحقلية إزداد الإعتقاد بفائدة التسميد ببعض العناصر الصغرى وكان أهمها الحديد والزنك والمنجنيز .

وكان أحد معوقات تأخر هذه الدراسات الحاجة إلى بعض الأجهزة القادرة على تقدير التركيزات الصغيرة من هذه العناصر. بعد إنفراج مشكلة التجهيزات الضرورية زادت الدراسات الموجهة للنواحي المختلفة من علاقات العناصر الصغرى والحاصلات حتى تجمع منها قدر كبير يحتاج إلى المراجعة والتلخيص ولذا كان التفكير في وضع هذا الكتاب لنشر بعض ما أجرى من دراسات بين القراء سواء من الزراع أو الطلاب ، وخلال السنوات العشرة الأخيرة زاد إهتمام الباحثين في مختلف بلاد العالم وبالتالي في مصر بدراسة العناصر التي وصفت بأنها ثقيلة وهي عناصر ذات شهرة بأنها ضارة بمن يتناولها أو يتعرض لها مدة طويلة .

ووضح من الدراسات أن الأضرار التي تنتج عن تلوث الهواء أو الماء أو الأرض شديدة وكل ذلك يؤدي إلى تلوث المنتجات الزراعية بتركيزات منخفضة من هذه العناصر كثيراً ما تصل إلى الإصابة بسرطان الكبد أو الجلد أو غيرهما .

وأدى التركيز على دراسات العناصر الثقيلة إلى تجمع كم ضخم من المعلومات عن هذه العناصر ولا يزال الباحثون في العالم وفي مصر مشغولين بهذه الدراسات ولذا كان من الأهمية بمكان إذاعة بعض ما يتجمع من هذه الدراسات عن العناصر الثقيلة ودورها في تلوث البيئة ومحاولات علاج الأراضي أو المياه الملوثة بهذه العناصر ولذلك كان إصدار هذا الكتاب لينشر بين القراء بعض هذه الدراسات سواء بين الطلاب أو بين الزراع أو غيرهم .

والله ولي التوفيق ،،

أ.د. عبد المنعم محمد بليغ

سبتمبر عام ٢٠٠١

كلية الزراعة - الإسكندرية

كتب علمية وثقافية للأستاذ الدكتور عبد المنعم بلبع

Published Books by: Prof. Dr. A.M. Balba

باللغة العربية

- ١- فحص الأراضي Soils Examination ١٩٦٩ (٢٠٠ صفحة) - دار المعارف .
- ٢- خصوبة الأرض والتسميد (الطبعة الرابعة ١٩٨٠)
Soil Fertility and Ferilization 4th. Edn.
(٥٨٠ صفحة ٥٦ جدول - رسوم توضيحية - مراجع) - دار المطبوعات الجديدة - الإسكندرية .
- ٣- استصلاح وتحسين الأراضي (الطبعة الخامسة ١٩٨١)
Land Reclamation and Improvement 4th. Edn.
(٦٦٤ صفحة - جداول - ٣٣ رسم توضيحي - مراجع) - دار المطبوعات الجديدة - الإسكندرية .
- ٤- الأرض والإنسان في الوطن العربي - (دار المطبوعات الجديدة) .
Soils and Man In The Arab Countres
- ٥- أضواء على الزراعة العربية - (دار المطبوعات الجديدة) .
Light on Arab Agriculture
- ٦- المجر Hungary ١٩٦٩ - (دار المعارف) .
- ٧- الأثرية المتأثرة بالأملاح ١٩٧٩ - (الناشر FAO - روما)
Salt - Affected Soils
(١٣٥ صفحة قطع كبير - جداول - ٢٣ رسم توضيحي - مراجع) .
- ٨ - مصطلحات علم الأراضي بالإنجليزية ومرادفاتها العربية ١٩٨٢
Arabic - English Expressions in Soil Science
(٢٠٠٠ مصطلح - ٨٠٠ صفحة - أ.د عبد المنعم بلبع و أ.د. السيد خليل عطا) .

٩- أمس واليوم وغدا ١٩٨٤ (آراء ومقترحات عن الجامعات المصرية)
Yesterday, Today & Tomorrow (Suggestions Concerning The Egyptian
Universities).

١٠- البحث العلمى...صانع التقدم Scientific Research The Maker of Progress

١١- الماء مآزق...ومواجهات Water and its Role in Development
(دار المطبوعات الجديدة - منشأة المعارف) .

١٢- الأسمدة والتسميد ١٩٩٨ - منشأة المعارف. Fertilizers and Fertilization

١٣- استزراع أراضي الصحارى والمناطق الجافة فى مصر والوطن العربى ١٩٧٧
Utilization of Desert Soils in Egypt & Arab Countries . - منشأة المعارف .

١٤- الأرض والماء والتنمية فى الوطن العربى ١٩٩٩ منشأة المعارف.
Soils, Water and Development in Arab Countries

١٥- الأرض .. مورد طبيعى لخير البشر ١٩٩٩ منشأة المعارف.
The land, a Natural Resource for The Benefit of the People

١٦- التعبير الكمى عن استجابة المحاصيل للتسميد
(الناشر : جمعية أ.د. عبد المنعم بلبع لبحوث الأراضى والمياه) .

١٧- تقويم وتثمين الأراضى الزراعية .. ١٩٩٩ منشأة المعارف .

١٨- عالم يحاصره التلوث - عام ٢٠٠٠ منشأة المعارف .

١٩- أحياء تحت سطح الأرض - عام ٢٠٠٠ الشنهابى للطباعة والنشر .

٢٠- فحص الأراضى الزراعية واختبار خصوبتها وصلاحية الماء للرى ٢٠٠١ ، الشنهابى

21- Management of Problem Soils in Arid Ecosystems. CRC. N.Y.

22- Calcareous Soils.

23- Nitrogen Relations with Soils and Plants.

24- Fifty Years of Phosphorus Studies in Egypt.

(pub. by: prof. Dr. A.M. Balba Sco. for Soil & Water Research)

الباب الأول

العناصر الثقيلة في الأرض

◇ مصادر العناصر الثقيلة

الحديد - المنجنيز - الزنك - النحاس - السيلينيوم - الموليبدنيوم

◇ التفاعلات التي تحدث للعناصر الثقيلة في الأرض

الباب الأول

العناصر الثقيلة فى الأرض

□ مصادر العناصر الثقيلة أو الصغرى فى الأرض

توصف العناصر التى تكون مركبات سامة عادة بأنها عناصر ثقيلة (Cook, 1976) فالعنصر الثقيل هو العنصر ذو كثافة تزيد عن ٥ ، وهذا التعريف يمكن أن يشمل الحديد رغم أنه عنصر لا يوصف بأنه سام كما أن هذا التعريف يخرج عنصر البريليوم bryllioum وهو عنصر لا يصيب العاملين فى صناعته فقط بل إن السكان الذين يقطنون فى جوار هذه المصانع معرضون للهواء الملوث بالبريليوم وفى نفس الوقت زادت استخدامات البريليوم زيادة كبيرة فى العصر الحالي وخصوصا فى صناعات الطاقة النووية وتعتبر صناعاته خطرا على الصحة فى المناطق المجاورة لها ويستلزم أن يحتاط من أكل إليهم مراقبتها وينتج عنها سرطان الرئة والعظام فى حيوانات المعامل ، ومن هذه العناصر :

- الحديد - الكوبلت - الزنك - النيكل - المنجنيز - الكاديوم - الرصاص
- النحاس - السيلينيوم - الموليبدنوم .

صور ومصادر العناصر الصغرى فى الأرض:

توصف بعض هذه العناصر بأنها ثقيلة ولو أنه لم تتفق المراجع المتاحة لنا عن أصل هذا الوصف فبعضها يرى أن هذه العناصر ذات وزن ذرى مرتفع ولو أن هذه الصفة ليست عامة.

ويفضل كثير من الباحثين وصف هذه العناصر بأنها العناصر الشحيحة أو الصغرى وذلك لأن النبات يحتاج إلى مقادير غاية في الصغر ولو أنها ضرورية لحياة النبات إذ لا يتم النبات دورة حياته إذا لم تتواجد هذه المقادير الضئيلة ميسورة في بيئة نمو النبات .

الحديد :

الحديد أكثر العناصر تواجداً بالأرض بصفة عامة ويعتبر الرابع من ناحية كثرته في صخور القشرة الأرضية .

وللحديد خاصية يكاد ينفرد بها من ناحية الكيمياء الأرضية وهي أنه ذو قدرة على تكوين عدد من المركبات الثابتة مع كل من الكبريت والأوكسجين والسليكون وكذا في تواجده كمعدن في النيازك التي سقطت على الأرض . ويتواجد الحديد في عدد من المعادن الأولية والثانوية مثل :

- الأكاسيد: الهيماتايت Hematite الجيوثايت giofthite (Fe ooH) والماجنيثايت magnetite ($\text{Fe}_2 \text{O}_4$) .

- الكيريتورات : بايرايت Pyrite (Fe S_2) - البيرهونايت Pyrrhotite .

- كربونات : السديرايت Sederite (Fe CO_3) .

- الكبريتات : الجاروسايت Jarosite (SO_4)₄ . $\text{K Fe}_3(\text{OH})_6$.

كما أن عدداً من السليكات الحرارية العالية مثل الأوليفين (Mg Fe)₂ SO_4 وسليكات الحرارة المنخفضة مثل السليكات المتأدرة hydrated والشاموزايت والجلوكونايت تحتوى الحديد أيضا .

والثبات الترموديناميكي لأوكسيد الحديد $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ بالنسبة لمركبات الحديدوز في وجود الأوكسجين بالإضافة إلى ندرة ذوبانه تجعل هذا المركب بصفة عامة

أكثر صور الحديد تواجداً في سطح الأرض ويتواجد الحديد في الصخور الرسوبية عادة في صورة سليكات متأترتة hydrated silicate مثل الجلوكونايت والشاموزايت ، أو كمكون قليل في معادن الطين مثل المونتغومريلولونايت والفرميكيولايت ففي هذه المعادن يتواجد كل من الحديد Fe^{3+} والحديدوز Fe^{2+} مع غلبة الحديدوز إلا في حالة الجلوكونايت وكيمياء هذه المعدن تعتبر مشكلة صعبة ناتجة عن تركيبها المعقد وتفاعلاتها البطيئة وأنها لا يسهل تحضيرها بالمعمل ومعدن السليكات الوحيد المحتوى على الحديد والذي يتواجد في الوقت الحاضر في البيئة هو الجلوكونايت ، ولهذا المعدن (الجلوكونايت) بناء مماثل لمعادن الطين ومن المحتمل أن بعض معادن الطين قد تحولت إلى جلوكونايت خلال تكون الرواسب (Hower, 1961; Bell and Goodal) .

وحيث تكثر الكبريتورات في رقم pH قاعدي يترسب الحديدوز في صورة كبريتور والراسب الذي يتكون في المعمل Fe S غير البلوري amorphous ذو لون أسود وهذا المركب - تحت الظروف الطبيعية - هو الذي يسبب اللون الأسود للرواسب الغنية بالكبريت في الطبيعة .

ويترسب السيدبرايت $Fe CO_3$ عند تحويل محلول يحتوي الحديدوز Fe^{2+} والكربونات HCO_3 إلى القلوية مع عدم تواجد أي أنيون آخر يمكن للحديدوز Fe^{2+} أن يكون معه راسب ، ويتكون السيدبرايت كمعدن ثانوي في المحاليل التي تحتوى الحديد عند رشحها خلال صخر أو راسب يحتوى الكالساييت أو الدولومايت.

المنجنيز :

يتواجد المنجنيز في عدد من المعادن أهمها البيرولوسايت Pyrolusite $(Mn_2 O_3)$ والمنجانايت manganite $(Mn OOH)$ والهاسامانايت $(Mn_3 O_4)$

والبرونايت $(\text{Mn Si})_2 \text{O}_3$ Braunit والرودوكريريت Rhodochrerite (Mn CO_3) ورودونايت Mn Si O_3 . وكذا فى بعض المعادن الأولية مثل الهورنبلند والأوليفين والبيوتيت والجرانيت والأوجايت ، ويختلف المنجنيز عن أغلب العناصر الثقيلة فى الصخور الرسوبية فى أنه أكثر تواجداً فى اللايمستون Limestone والدولومايت عن الشيل Shale وهذا يتمشى مع عدم ذوبان كربونات المنجنيز Mn CO_3 (لو $K = 10.0$) وبمقاومته الشديدة لأكسدة المنجنوز Mn^{2+} بالنسبة إلى Fe^{2+} غير أنها قد تعنى أن Mn^{2+} أقل أدمصاصاً من أغلب أيونات العناصر الثقيلة على جزئيات الأرض والرواسب ذات الحبيبات الدقيقة .

وتجوية السيلكات أو الكربونات التي تحتوى المنجنيز فى المواقع التي يزداد فيها الأوكسجين محدودة وتعطى Mn^{2+} فى المحلول ، وقسم كبير من هذا قد يصل إلى ٨٤-٩٩٪ فى المحلول الأرضي قد يتواجد فى صورة معقدات (شرح وزملاؤه ، ١٩٦٩) .

وضرورة المنجنيز للنبات هى التي أكدت اهتمام الباحثين فى علوم الأراضى وتغذية النبات إلى دراسته ودراسة طرق تقديره .

الزنك :

يتواجد الزنك أساسياً فى صورة كبريتور منفرد فى معدن سفالرايت Sphalerite مما يدل على أن المعدن فى أغلبه (كالكوفيل) chalcophile فى سلوكه فى سطح الأرض .

ويحل أيون الزنك Zn^{2+} إلى حد ما محل المغنيسيوم Mg^{2+} فى معادن السيليكات مكوناً ثلاث معادن سليكات معروفة جيداً وبالتالى فإن كيميائها جزئياً معروفة أيضاً .

ويتواجد الزنك فى بعض المعادن مثل السفالرايت (Zn S) سميتونايث (Zn Co₃) Smithsonite والهيى مورفايت hemi morphite Zn₄ (OH)₂ Si₂O

وفى صخور الرواسب النارية توجد أغلب تركيزات الزنك فى أل Shale فهو أفضل العناصر الثقيلة ، ويوجد الزنك فى الصخور الرسوبية فى صورة زنك مدمص على الحبيبات الدقيقة وجزئياً فى بناء معادن الطين حيث يحل محل المغنيسيوم غالباً (White & Elgabaly, 1945) ويتواجد العنصر أيضاً فى الصخور الرسوبية على صورة حبيبات منتشرة بين سفاليرايت Sphalerite وغالباً مصحوبا مع الجالينا وخصوصا فى الصخور الكربونائية وأيضاً فى الشيل Shale والساندستون Sandstone .

الزنك الثنائى :

وينتج عن تجوية الزنك الثنائى Zn²⁺ فى محلول حامضى بعكس النحاس Cu²⁺ فالأيون البسيط يبقى سائداً فى أرقام pH حول ٩ . وليست مركبات الزنك للعادية غير قابلة للذوبان فقط بل إن الأيونات المعقدة قد تكون مع الأنيونات غير العضوية الموجودة عادة وتكون غير ثابتة لتلعب دوراً هاماً (Chester, 1965) .

والزنك عنصر ضروري لتغذية النبات ولو أن الكمية الواجب تواجدها فى بيئة النمو من الزنك صغيرة والمقدار الكلى من الزنك فى الأرض يتراوح بين ١٠ و ٣٠٠ جزء/مليون ولو أنه يتواجد فى النباتات بمقادير تتراوح بين ٠.٥ وأكثر من ١٥ جزء/مليون والمدى العادي يتراوح بين ٥ و ٧٥ جزء/مليون فى المادة النباتية الجافة .

النحاس :

يعتبر النحاس عنصراً ضرورياً لتغذية النبات والحيوان ولو أنه إذا زاد عن المقادير الصغيرة التي يحتاجها النبات يصبح عنصراً ساماً ولهذا يهتم الباحثون في علوم الأراضي وتغذية النبات بالنحاس وتقدير كمياته رغم صغرهما في الأرض والنبات .

وتختلف المقادير التي تتواجد طبيعياً في الأرض من عدة آلاف جزء/مليون والمقادير الأكثر تواجداً تتراوح بين ٢ و ١٠٠ جزء/مليون وتقدير النحاس والزنك عادة مرتبطان ولو أن مقدار الزنك الكلي بالأرض يكون عادة نحو ضعف مقدار النحاس والتركيز العادي للزنك والنحاس حوالي ٠.٠٠١ إلى ٠.٠٠٥ جزء/مليون ويمكن تقديرهما بهذا التركيز بطريقة الداي ثيزون Dithizone .

صور الحديد والمنجنيز والزنك في الأراضي

صور الحديد في الأرض

أ - الصور غير العضوية :

الأكاسيد هي الصورة الأكثر تواجداً في الأرض ومنها كما سبق أن ذكرنا الهيماتايت Hematite (Fe_2O_3) والجيوثايت geothite ($Fe(OOH)$) ويتواجد الهيماتايت في صورة بللورات خشنّة في السلت والرمل ويعطى للأرض اللون المحمر وتتواجد أغشية من الجيوثايت والهيماتايت بنسبه منوية صغيرة على سطوح معظم الحبيبات فتعطى الأرض الصبغة البنية أو المحمرة وأكاسيد الحديد في الأرض نواتج تجوية المعادن المحتوية على حديد ومن المعادن الأخرى المحتوية على حديد السيديررايت Siderite ($FeCO_3$) والبايرايت pyrite (FeS_2) ومعادن السليكات ومركبات الحديد العضوية التي تتحول تدريجياً بالاحتلال والعمليات الحيوية إلى صور ميسورة أو غير ميسورة .

وأوضح عبد القادر وأبو غلوة توزيع الحديد الكلى والصور الحرة فى الأرضي المختلفة فى مصر أن محتوى الأرض من الحديد الكلى يختلف بين ١.٧ و ١٢.٩٪ وأن المحتوى من الحديد الحر يتراوح بين ٠.٢٦ و ١.٢٪ وأن الحديد غير المتبلور amorphous يتراوح بين ٠.٠١ و ٠.٦٢٪ والاختلافات فى مجموع محتوى الأرض من الحديد فى الأرض التي درسها تعكس الاختلاف فى المنشأ والقوام ومنشأ وقوام مادة الأصل .

ب - الصور العضوية :

يوضح كوريشوف Kaurichov وزملاؤه (١٩٦٠) طبيعة مركبات الحديد العضوية Complex ferre - organic compounds وأن ٩٠٪ من الحديد الموجود بالأرض تكون صوراً ثابتة من مركبات الحديد العضوية Fe-organic ومن الممكن أن تتحرر فقط بتحلل بقايا النباتات والمواد العضوية التي يكون معقد الحديدوز أغلبها (بولى فينولات) Polyphenols وأحماض أمينية amino acids ومواد متعددة التسكر polysacarides وحامض فولفيك fulvic acids ويرجع مصدرها إلى عمليات الاختزال الكيميائية الحيوية ووجد دياكومفا Dyakomova (١٩٦٢) أن أحماض الدبال humic acids أقل فى عوامل الارتباط من أحماض الفولفيك less chelating ويربط حامض الفولفيك حديداً أكثر لكل جرام من الكربون ويتحد مع الحديد المتبادل والأيونى بينما حامض الدبال (الهيوميك) يرتبط مع الحديد الأيونى فقط .

وقد وجد كوزنيك وشكودوواك Skodowak (1969) أن مقدار الحديد المرتبط مع مركبات الدبال humic وأن حركتها تتوقف على مادة الأصل ودرجة التجوية بالإضافة إلى التغير فى المادة العضوية فى خلال عمليات تكون الأرض .

وقد وجد أن الحديد القابل للذوبان في الماء في دراسات متعددة لسيدريس وكرواس (Sideris & Kraussc, 1934) غير أنه في أكثر الأحيان لم يستخلص غير قليل من الحديد في الماء وحده .

والحديد المدمص والذي يستخلص من الأرض بواسطة خلاات الأمونيوم يختلف إختلافاً كبيراً حسب ظروف الأرض ، وفي أغلب الأراضي حسنة التهوية لا يستخلص غير قليل أو مقادير ضئيلة (أثار) من الحديد ويرجع ذلك غالباً للانحلال المائي للحديد مكوناً $Fe(OH)_3$ وعدم إكتمال إستخلاص الأخير .
وفي الأراضي الحامضية أو الغدقة قد يمكن الحصول على مقادير كبيرة ويتكون الحديد في هذه الحالة من الحديد الذائب والمتبادل .

والحديد سهل الاختزال *easily reducible* الذي يستخلص من الأراضي في وجود عوامل إختزال في المحلول المستخلص يزيد الحديد المتحصل عليه من العينة واستخدم ثورن ووالاس (1941) Thorne حامض أوكساليك ٠,٥ % واستخدم ثورن ووالاس (١٩٤٤) هيدروكوينون Hdroquinone في حامض خليك لهذا الغرض ، وتزيل العوامل التي تعقد الأيونات Ion complexing agents مقادير مختلفة من الحديد من الأرض وقد استخدم اسامي وكومادا ethylene diamine tetra acetate (EDTA) كمحلول مستخلص .

صور المنجنيز في الأرض :

يعتبر بصفة عامة أن المنجنيز يتواجد في الأرض في الصور التكافئية الثلاثية:

(أ) منجنيز ثنائي Mn^{2+} الذي يتواجد في صورة كاتيون متبادل أو في المحلول الأرضي .

- (ب) منجنيز ثلاثي الذي يفترض أنه يتواجد كأكسيد شديد التفاعل Mn_2O_3 .
 (ج) منجنيز رباعي Mn^{2+} Tetravalent الذي يتواجد كأكسيد خامل MnO_2 .

وقد اقترح ليبير (Leeper, 1935) إفتراض تواجد منجنيز الأرض في صورة أكسدة / إختزال ديناميكية يمكن توضيحها كما يلي :

(a) Mn^{2+} ذائب في الماء \Leftrightarrow (b) exchangeable Mn^{2+} \Leftrightarrow (c) easily reducible $MnO_2 \Leftrightarrow$ relatively inert manganic oxide .

ذائب (أ) \Leftrightarrow (ب) متبادل \Leftrightarrow (ج) سهل الاختزال $MnO_2 \Leftrightarrow$ خامل

وأكسيد منجنيز قادر على تكوين MnO من MnO_2 وتركيب هذه المركبات التحضيرية غير ثابت بل يمكن أن تعتبر على إنها ثاني اوكسيد منجنيز MnO_2 والثلاث مركبات الأولى من هذا الإتزان تمثل المنجنيز الفعال أو النشط التي تدل على يسرها للنبات وأعتبر ليبير كمية المنجنيز سهل الاختزال إلى ثاني أكسيد المنجنيز ذا أهمية خاصة ووجد أن أى أرض تحتوى أقل من ١٥ جزء/مليون من المنجنيز سهل الاختزال أنها فقيرة في المنجنيز بالنسبة للنبات .

واقترح شيرمان (Sherman *et al.*, 1942) وزملاؤه طريقة معدلة لطريقة ليبير لتقدير الصور الثلاث من المنجنيز الفعال في الأرض ، الذائب في الماء والذي يساهم في التبادل الكاتيوني والذي يوجد في صورة سهلة الاختزال وقد أوضحوا أن هذه الطريقة موجودة في كل من :

- ١- في حالة الأراضي المتعادلة أو القاعدية الفقيرة في المنجنيز الميسور للنبات .
- ٢- في حالة الأراضي عالية الحموضة والتي تتحول إلى فقيرة في المنجنيز عند معالجتها بالجير .
- ٣- الأراضي التي يمكن أن تحتوى كميات زائدة من المنجنيز الميسور بحيث يكون ساماً للنبات .

٤- الأراضي ذات القدرة العالية أو المنخفضة على أكسدة المنجنيز المضاف للأرض لعلاج فقر المنجنيز .

وأوضح شيرمان وهامر (Sherman and Hamer, 1942) أن طرق تقدير المنجنيز الذائب في الماء والمتبادل وسهل الاختزال يمكن استخدامها لدراسة الإيزان بين المنجانوز - المنجانيك manganic - manganous وتأثير بالعوامل الآتية :

١- الظروف المتعادلة والقاعدية تلائم تكون المنجانيك manganic ، والظروف الحامضية تلائم المنجانوز manganous .

٢- العوامل المختزلة القوية قادرة على عكس توازن الأكسدة .

٣- ظروف الشتاء تلائم تكون أيونات المنجنوز manganous وظروف الصيف تلائم أيونات المنجنيك manganic .

٤- بصفة عامة يقل المنجنوز mamganous في الأرض كما ينخفض المنجنيز سهل الاختزال (ثاني أكسيد المنجنيز) بزيادة أيون المنجنوز mangamous و بزيادة المنجنوز يقل ثاني أكسيد المنجنيز .

وأشار نفس الباحثين إلى أن النبات يمكنه استخدام أيون المنجنوز فقط وبالتالي فالمنجنيز الميسور يتضمن المنجنيز الذائب في الماء والمنجنيز المتبادل المدمص على الغرويات والمانجنيك الذي يمكن لاختزاله عند سطوح جذور النبات .

التفاعلات التي تؤثر على العناصر الثقيلة في الأرض

تفاعل التبادل الأيوني* :

المقصود بالتبادل الأيوني هو تبادل الكاتيونات أو الأنيونات التي تحملها الحبيبات الغروية على سطوحها مع كاتيونات أو أنيونات المحلول الأرضي مع بقاء بناء الحبيبة نفسها دون تغيير .

وقد لوحظ منذ وقت طويل أن للأرض القدرة على امتصاص الألوان والروائح ، وكان أكثر هذه الملاحظات منصبا على النشادر ، ومنذ تجارب Way و Thompson (١٨٤٥-١٨٥٠) لا يزال هذا التفاعل مدار دراسات مستفيضة .

والتفاعل بسيط ففي حالة التبادل الكاتيوني مثلا عندما يضاف كاتيون مثل الامونيوم إلى أرض مشبعة بالكلسيوم فإن الأرض تأخذ جزءا من الأمونيوم (تعطى) جزءا من الكلسيوم بدلا منه .

وأصطلح على لفظ (يتمص **) أو يتمص adsorb ليصف إحتفاظ سطح الحبيبة الغروي بالكاتيون في صورة قابلة لأن يتبادل موقعه على هذا السطح مع الكاتيونات الأخرى في النظام الأرضي .

ويتميز التفاعل بما يأتي :

١- يحدث التبادل بين الأيونات بكميات متكافئة .

* لمزيد من الإيضاح عن هذا الموضوع ينصح بالرجوع لأحد الكتب المتخصصة أو إلى كتاب

"خصوبة الأراضي والتسميد" أد عبد المنعم بليغ (الباب الخامس) .

** الإمتصاص absorption هو ارتباط الأيون بالسطح الغروي بينما الإمتصاص adsorbtion هو تحرك الأيون إلى داخل الجسم الماص وعدم الارتباط بالسطح فقط .

- ٢- التفاعل عكسي .
- ٣- التفاعل سريع لأنه تفاعل أيوني .
- ٤- يخضع لقانون تأثير الكتلة وهو قانون كيميائي كما يخضع لقوانين التبادل السطحي وهي قوانين فيزيائية .
- ٥- يتوقف على مساحة السطح فالحيبيات الدقيقة ذات سطوح أكبر من الحبيبات الخشنة ولذا فالحيبيات الدقيقة تدمص كاتيونات أكثر .
- ٦- التجاذب بين الأيون المدمص والسطح يحكمه قانون كولومب .

العوامل المؤثرة في تفاعل التبادل الأيوني :

درست هذه العوامل في حالة تبادل الكاتيونات بصفة خاصة ويمكن تلخيصها فيما يلي :

نوع الكاتيون :

تستطيع بعض الكاتيونات أن تطرد كاتيونات أخرى من سطح الطين وتأخذ هي محلها في حالة الكاتيونات ذات التكافؤ المتساوي مثل الصوديوم والبوتاسيوم أو الكالسيوم والمغنيسيوم .
وأقترح أولاً أن قطر الكاتيون هو العامل الرئيسي فكلما قل القطر كلما زادت القوة التي يرتبط بها الكاتيون مع حبيبة الطين تبعاً لقانون كولومب :

$$Q = \frac{ش أ . ش ك}{ث م^2}$$

حيث "ق" قوة الارتباط و "ش" هي الشحنة الكهربائية و "أ" هي الأنيون (حيث تعمل حبيبة الطين كشق أنيون) و "ك" الكاتيون و "م" المسافة بين مركزي

حبيبة الطين والكاتيون و " ث " ثابت ثنائي الكهربائية Dielectri constant للوسط السائل .

وقد لوحظ أن أغلب حالات التبادل تتم في وسط مائي وأن الكاتيونات في هذا الوسط تحيط نفسها بطبقة من الماء تلتصق بها وتكون معها وحدة واحدة ولذا أصبح الكاتيون الأقل في نصف القطر الممتى hydrate radius أقدر على طرد الكاتيون ذي نصف القطر الممتى الأكبر إذ كلما صغرت قيمة " م " في قانون كولومب زاد " ق " والعكس عند كبر قيمة " م " .

وأوضح Jeny و Wiegner أن مقدار أيونات الكلسيوم التي استبدلت لكل من الصوديوم والبوتاسيوم والسيزيوم على صورة كلوريد قد زادت تدريجياً بزيادة الكحول الذي يؤدي إلى تقليل الغشاء المائي المحيط بالأيونات وبذا تزداد قدرتها على الارتباط بالطين ويمكنها أن تحل محل كمية أكبر من الكلسيوم وقد لوحظ أن قوة التبادل لكل من الصوديوم والسيزيوم في حالة محلول ٨٠٪ كحول متساوية تقريباً بينما كانت مختلفة كل الاختلاف في حالة المحلول المائي .

السعة التبادلية الكاتيونية للأرض :

السعة التبادلية الكاتيونية للأرض هي مقدار الكاتيونات بالمليمكافى التي تشبع ١٠٠ جم من الأرض . وعندما تكون الكاتيونات المدمصة قواعد فلزية ولا يوجد هيدروجين مدمص على سطح الطين فإن هذه الأرض يطلق عليها مشبعة بالقواعد Saturated ، و يطلق على الأرض عندما تحتوى هيدروجين مدمص ضمن ماتحتله من كاتيونات بأنها غير مشبعة unsaturated وتختلف السعة التبادلية الكاتيونية حسب عدة عوامل منها :

١- لما كان العامل الفعال هو سطح الحبيبات فكلما زاد السطح الماص كلما زادت السعة التبادلية الكاتيونية ، فالحبيبات الدقيقة مثل الطين ذات سعة تبادلية كاتيونية أعلى من الحبيبات الخشنة فالسعة التبادلية الكاتيونية لحبيبات السلت ذات القطر ٥ - ٢٠ ميكرون حوالي ٣ ملليمكافى/١٠٠ اجم بينما لحبيبات الطين ذات القطر ٠,٥ - ١,٠ ميكرون يصل إلى ٣٥ ملليمكافى/ اجم .

٢- من المعروف إختلاف معادن الطين بعضها عن بعض وأحد أوجه الإختلاف ينعكس على السعة التبادلية الكاتيونية :

- فالمونتموريللوناييت يدمص نحو ١٠٠ ملليمكافى/١٠٠ اجم .

- والالاييت يدمص نحو ٣٠ ملليمكافى/١٠٠ اجم .

- والكاوليناييت يدمص نحو ١٠ ملليمكافى/١٠٠ اجم .

٣- تساهم المادة العضوية الأرضية بنصيب كبير فى السعة التبادلية الكاتيونية وقد قدرت هذه السعة للبيت Peat فكانت حوالي ١٥٤ ملليمكافى/١٠٠ اجم وللجنين Legnin ١٦١ ملليمكافى/ ١٠٠ اجم وللسيميسيلولوز Semi cellulose ٣٨٥ ملليمكافى/١٠٠ اجم .

جدول (١) : السعة التبادلية الكاتيونية لعينات من الأراضي المصرية مختلفة القوام .

الجهة المأخوذ منها العينة	القوام	السعة التبادلية الكاتيونية ملليمكافى/١٠٠ اجم أرض
الإسكندرية	طينية حقيفة	٣٧,٨
دمهور	طينية حقيفة	٣٤,٧
كفر خضر	طينية	٤٠,١
دنشال	طينية	٤٠,٢
رفح	طينية جيرية	١٥,٤
الساحل الشمالي الغربي	طميية جيرية	١٥,٥
البحري القطاع الجنوبي	رملية	٨,٩
الحمام	رملية	٨,٩
جناكليس	رملية	٣,٨

الأهمية التطبيقية للسعة التبادلية الكاتيونية :

- ١- الأرض ذات السعة التبادلية الكاتيونية العالية تحتوى عادة على عناصر مغذية بكميات وفيرة وفى صورة ميسورة للنبات فالنبات يستطيع أن يمتص الكاتيونات المتبادلة .
- ٢- للسعة التبادلية الكاتيونية العالية دلالة على إحتواء الأرض على نسبة عالية من الحبيبات الدقيقة .
- ٣- عندما تضاف الكاتيونات فى صورة أسمدة إلى الأرض ذات السعة التبادلية الكاتيونية العالية فإن هذه الأسمدة لا تغسل مع ماء الصرف بل تحتفظ بها على سطوح الحبيبات فى صورة ميسورة لتغذية النبات .
- ٤- تتأثر صفات الأرض تأثراً كبيراً بنوع الكاتيون الذي له السيادة من الكاتيونات المدمصة ، فإذا كان هذا الكاتيون هو الهيدروجين أعتبرت الأرض حامضية وأكتسبت صفات معينة تقتضى معالجتها وذلك بإضافة كربونات الكالسيوم إليها.
- وإذا كان الكاتيون السائد هو الصوديوم أعتبرت الأرض صودية (قلوية) وتعالج بإضافة الجبس ليحل الكالسيوم محل الصوديوم .
- ٥- عمليات الاستصلاح التي أشرنا إليها فى (٤) هى عمليات تبادل يقصد بها التحكم فى نوع ونسبة الكاتيون على سطوح الحبيبات .
- ٦- إضافة المواد العضوية والغرين إلى الأرض الرملية كما تؤثر فى تحسين خواص حفظ الماء بالأرض فإنها تزيد السعة التبادلية الكاتيونية وبالتالي تصبح أكثر خصوبة عما كانت قبل الإضافة .

موضوعات مكملة :

- (أ) أين تحل الكاتيونات المدمصة على حبيبات الطين .

ب) مصدر الشحنة السالبة بالطين - الإحلال المتماثل - إنحلال مجموعة الهيدروكيل .

ج) نظريات تفسير ظاهرة التبادل :

نظرية طبقات البللورة - نظرية الطبقة المزدوجة - نظرية غشاء دونان .

د) التعبير الرياضي عن تفاعل التبادل الأيوني .

معادلة كير : (معادلة تأثير الكتلة)

يعبر عادة عن تبادل الأيونات ذات التكافؤ المتساوي بالمعادلة الآتية :



حيث ك تمثل الجسم الماص ويمكن كتابة هذه المعادلة في صورة :

$$\text{ثابت} = \frac{(\text{ص ك}) (\text{بو}^+)}{(\text{بو ك}) (\text{ص}^+)}$$

وهي معادلة تأثير الكتلة المعروفة في الكيمياء .

وفي حالة كاتيونات ثنائية التكافؤ مع أخرى أحادية التكافؤ تكون المعادلة :



$$\text{ثابت} = \frac{(\text{بو ك})^2 (\text{كا}^{++})}{(\text{بو})^2 (\text{كا ك})}$$

وقد قام فانزلو Vanslow بإدخال بعض التعديل على هذه المعادلة باستخدام

النسبة الجزئية بدلاً من التركيزات .

معادلة ينى : Jenny

يفترض ينى أن كل كاتيون على سطح حبيبة الطين يدور Oscillates حول مركز الجهد الحركي له على هذا السطح فإذا حدث بمحض الصدفة أن مر كاتيون من المحلول بين الكاتيون المدمص على السطح ومركز الجهد الكهربائي لهذا الكاتيون المدمص فإن التبادل يتم بين هذين الكاتيونين ويصبح الكاتيون الذي كان بالمحلول مدمصا والكاتيون المدمص فى المحلول ، ويطبق ينى نظرية الاحتمالات Probablrlily thevry على هذا الفرض .

تحولات صور الحديد والزنك والمنجنيز فى الأراضي :

من دراسات (Berhamson & White) أوضحنا أن دراسات Helverson & Starksey الفيزيوكيميائية فى حالة المركبات غير العضوية فى محاليل نقية أن الإتزان بين الأوكسجين والهيدروكسيل والحديد يمكن تمثيلة كما يلي :

$$\frac{(A Fe^{++}) (A H^+)}{(A Fe^{+++})} = \frac{K}{(A O_2)^{1/4}}$$

- حيث $(A Fe^{++})$ نشاط أيونات الحديدوز بالجزيئات /لتر .
 و $(A O_2)$ نشاط الأوكسجين الذائب .
 و $(A H^+)$ نشاط أيونات الهيدروجين .
 و K ثابت الاتزان .

وتعبر المعادلة عن الآتي :

- ١- زيادة ضغط الأوكسجين يزيد الحديدوز Fe^{++} على حساب الحديدك Fe^{+++}
 ويعمل على نقص الهيدروجين (H^+) .

٢- نقص ضغط الأوكسجين يعمل على زيادة الحديدك على حساب الحديدوز Fe^{++} وعلى زيادة الهيدروجين (H^+) .

٣- زيادة تركيز أيونات الهيدروجين مع ثبات ضغط الأوكسجين (AO_2) يزيد الحديدك فى المحلول بزيادة ذوبان $Fe(OH)_3$ مما يقلل نسبة الحديدوز إلى الحديدك (Fe^{+++}) .

٤- خفض تركيز أيونات الهيدروجين مع ثبات ضغط الأوكسجين تؤدي إلى أكسدة الحديدوز إلى حديدك غير أن عدم ذوبان الحديدك فى المحاليل الأقل حموضة تؤدي إلى زيادة نسبة الحديدوز (Fe^{++}) إلى الحديدك (Fe^{+++}) .

ولخص هالفرسون تحولات الحديد فى الأرض كما يلى :

(أ) ذوبان وترسيب الحديد فى الطبيعة يمكن إعتباره مرتبط بظروف الإتران التى تعتمد على ضغط الأوكسجين وضغط CO_2 ودرجة الحموضة وتواجد مركبات عضوية ويمكن لهذه الظروف أن تختلف كثيراً نتيجة النشاط البكتيري .

(ب) وتحول الحديدوز Fe^{++} إلى حديدك Fe^{+++} (Fe_2O_3) ولو أنه يحدث ذاتياً عند تعرض المحاليل للهواء إلا أنه معروف أنه محدود محلياً فى العديد من الظروف البيئية الطبيعية حيث تتواجد أنواع من البكتيريا والتفاعل العكسي (الاختزال غير البكتيري) للحديدك Fe^{+++} إلى حديدوز Fe^{++} بواسطة المادة العضوية التى تعمل كعامل اختزال أبطأ كثيراً ولو أن الاختزال فى وجود بعض المركبات العضوية يحدث سريعاً .

والزيادة فى الحديد الذائب والمتبادل تفضل فى حالة نقص كل من جهد الاختزال والذوبان عن 3 ملليفولت + 100 ملليفولت فى pH ٦ ، ٧ ،

- ١٠٠ ملليفلت عند pH ٨ بينما عند pH ٥ يحدث إختزال ملحوظ عند ٣٠٠ ملليفلت .

تحول المنجنيز في الأرض :

في حالة مركباته الطبيعية الموجودة بالأرض يكون للمنجنيز ثلاث تكافؤات (2^+ ، 3^+ ، 4^+) بعكس ما أوضناه في حالة الحديد والتكافؤ الثلاثي غير ثابت في المحاليل بينما التكافؤ الرباعي لا يتواجد إلا في حالة pH أقل كثيراً مما يوجد بالطبيعة وفي حالة ظروف الإختزال تتواجد مركبات المنجنيز Mn^{2+} وفي حالة ظروف الأكسدة الشديدة تكون المركبات الأكثر ثباتاً هي ثاني أوكسيد المنجنيز MnO_2 .

ويرى ليبر Leeper أن كيمياء المنجنيز في الأرض ذات أهمية لعدة أسباب :

(أ) في بعض الأراضي المتعادلة أو قاعدية التأثير يكون المنجنيز غير ميسور بشكل كافٍ للنباتات حتى تنمو صحيحاً .

(ب) في بعض الأراضي الحامضية تمتص النباتات المنجنيز بمقادير سامة .

(ج) توزيع الصور المتعددة من المنجنيز في الأرض مرتبط بعملية تكون الأراضي .

وأوضح Piper (١٩٣١) أن الخاصية الوحيدة لمنجنيز الأرض ينعكس على سرعة الأكسدة والإختزال في الأرض وأنه في المنجنيز في الأرض يتواجد في حالة إتزان بين الأكسدة والإختزال وأن مقدار المنجنوز mangonous في الأرض يوضح قدرة الأرض على مد النبات بحاجة من المنجنيز .

ويشير Meller (١٩٣٢) أنه في حالة الأراضي شديدة الحموضة لا تتكون الأكاسيد الهيدروكسيدية للمنجنيز إذا كانت الأرض تحتوى أي تركيز من أيونات

الهيدروكسيل ، والأكاسيد الهيدراتية تتكون سريعاً وبذا سوف تحتوى الأرض قدرأً عالياً من المنجنيز الميسور بينما تحتوى الأرض قاعدية التأثير قدرأً منخفضاً من المنجنيز الميسور وفى (١٩٤١) أوضح شبرمان وهارمان أن المنجنوز/ منجنيز فى ظروف الأراضي شديدة الحموضة المغسولة كان أقرب إلى صورة المنجنوز وهذا يعطى إمداداً ثابتاً ولو أنه صغير من المنجنيز الميسور بينما تحتوى الأرض قاعدية التأثير قدرأً منخفضاً من المنجنيز الميسور وفى (١٩٤١) أوضح شبرمان وهارمان أن المنجنوز/ منجنيز فى ظروف أراضي شديدة الحموضة المغسولة كان أقرب إلى صورة المنجنوز وهذا يعطى إعداداً ثابتاً ولو أنه صغير من المنجنيز الميسور للنبات وعلى أي حال ففي حالة الأراضي ضعيفة الحموضة فإن النظام منجنوز/ منجنيز يتجه بقوة إلى المنجنيز ولا يتواجد غير آثار من المنجنيز الذائب فى الماء ٢ أو ٥ جزء/ مليون من المنجنيز المتبادل تتواجد فى الأراضي كثيرة إذا احتوت هذه الأراضي على أقل من ٢٥ جزء/ مليون من المنجنيز سهل الاختزال (ثاني أكسيد المنجنيز) وهذه لا تمد النبات بكميات كافية للنمو الطبيعي والأراضي المنتجة من هذه المجموعة تحتوى عادة نحو ١٠٠ جزء/ مليون أو أكثر من المنجنيز سهل الاختزال (ثاني أكسيد المنجنيز) .

وقد أوضح Dion & Mann (١٩٤٦) أن هيدروكسيد المنجنيز يكون أكثر ثباتاً فى الأراضي القاعدية منه فى الأراضي الحامضية ففي الأرض القاعدية يعنى ثبات هيدروكسيد المنجنيز أن إنتاج ثان أكسيد المنجنيز هو الصورة ذات الأهمية فى تغذية النبات يعتمد على عمليات الاختزال وفى الأراضي الحامضية فإن أي منجنيز ثنائي ناتج عن الأكسدة يعطى سريعاً نصف محتوى من المنجنيز فى صورة منجنيز ثنائي متبادل والنصف الآخر فى تحوله إلى MnO_3 يكون معرضاً لعمليات الاختزال فى الأرض وفى الأراضي القاعدية فى عمليات الاختزال بالمقارنة مع سرعة التفاعل فى الأراضي الحامضية .

والتعرف مسبقاً (التنبؤ) بتأثير العناصر على الأنواع الحية والجماعات والنظم البيئية غير ممكن في الوقت الحاضر لنقص الفهم الكمي للعوامل التي تؤثر على يسر هذه العناصر فاليسر للنباتات يحتاج لمعالجة بطريقة ديناميكية مبنية على العملية الكيميائية الفيزيائية .

ويذكر بانبيرج Peijnenburg أن جودة الأهداف البيئية بالنسبة للمواد السامة تتبع من مخاطر التكثير حيث تعنى المخاطر مدى الأثر الضار والهدف من تقويم مخاطر التسمم البيئي للتفريق بين الأرض والرواسب التي قد تنتج آثاراً ، وفي حالة العناصر التي تختلف تركيزاتها الكلية في الأراضي والرواسب لا تستجيب الكائنات للتركيزات الكلية ولذا فعوامل جودة الأرض المبنية على التركيزات الكلية لا يتوقع منها أى تنبؤ بالآثار الحيوية والكمية الكلية من أى مادة لا تعنى أنها سامة لأنها قد تكون جزئياً غير ميسورة لامتصاص الأحياء لها وهذا قد لا يكون ذا أهمية إذا كان اليسر عاملاً ثابتاً غير أن عدداً من خواص الأرض يؤدي إلى درجة يسر شديدة التغير للمركبات بالنسبة للأحياء في مختلف أنواع الأراضي ولذا فمن الضروري أخذ هذه الاختلافات في الاعتبار حتى يمكن تحسين درجة التنبؤ والنسبة للمركبات العضوية المضادة للماء hydrophobic فقد تحقق ذلك إلى حد كبير وذلك بإيجاد طريقة لجعل تركيز العنصر الملوث تركيزاً عادياً بالنسبة للكربون العضوي الموجود في النظام وبالنسبة للأراضي كان التكثير قليلاً في العوامل التي تؤثر على يسر العناصر ومن الضروري إيجاد طرق تحتوى وصفاً كمياً ووصفاً للاختلاف في اليسر .

علاقة المنجنيز والحديد :

من نتائج الدراسة في المحاليل المغذية مع مستويات مختلفة من الحديد والمنجنيز وجد Weinstein & Robins (١٩٥٥) أن ظهور نقص الحديد في

حالة المنجنيز المرتفع قد يعود إلى التنافس المباشر بين الحديد والمنجنيز على مواقع فى نويات الانزيمات المحتوية على حديد ومن رأى Hewitt (١٩٤٨) أن نقص الحديد وسمية المنجنيز هى تعبير نسبى لنفس الإضطراب الناتج من نسبة (المنجنيز : الحديد) شديدة الإتساع ولاحظ Boll Jones (١٩٥٥) أن زيادة الحديد قد خففت تركيز المنجنيز فى السيقان وأوراق البطاطس ولكنها زادت فى الجذور ولذا فإضافة الحديد عطلت إنتقال المنجنيز إلى المجموع الخضري وأدت إلى تجمعه فى الجذور .

وأوضح سكولوا و فولثيفا (١٩٦٨) أن تبادل الظروف الهوائية وغير الهوائية تؤدى إلى تكون تركيزات من الحديد والمنجنيز فى بعض الأراضي البودسول .

تأثير جهد الأكسدة والإختزال على إمتصاص النباتات للمنجنيز :

يرى (Tisdale & Nelson) أن جهد الأكسدة الذي يحول المنجنيز الثنائي (ثنائى أكسيد المنجنيز) قد تناسب طردياً مع رقم pH فيما بين ٣,٢ و ٨,٠ ووجد Patrich & Gotoh (١٩٧٩) أن تحول المنجنيز فى الأراضي المغمورة بالماء نتيجة $Eh - pH$ جهد الأكسدة والإختزال أنه فى حالة القيم العليا (Eh) أن جميع منجنيز الأرض كان فى صورة مختزلة (الأكاسيد العليا للمنجنيز) ماعدا عند pH ٥ فكان نحو ٢٣ جزء/مليون منجنيز ذائباً ، وأى نقص للإختزال يؤدى إلى منجنيز ذائب أو متبادل فى جميع مستويات pH .

ورقم pH المنخفض أيضاً يسرع تحول الأكاسيد العليا من المنجنيز إلى صور المنجنيز الذائب فى الماء والمتبادل .

وعند pH ٥ يحدث نقص طفيف فقط فى جهد الاختزال إلى أقل من قيمة أكسدة (+٧٠٠ ملليفولت) كافية لتحول المنجنيز القابل للإختزال إلى المنجنيز

الذائب + المتبادل الذي يحدث عند Eh ٢٠٠ ملليفولت ومن الواضح أن القيمة الحرجة (Eh) لإختزال المنجنيز في الأرض تتأثر بقيمة pH وأى عامل يؤثر على جهد الأكسدة والإختزال للأرض والنبات له تأثير مقابل على تكافؤ المنجنيز ونشاطه (أركاما ، ١٩٥٠) .

وفى حالة التبادل من الأكسدة والإختزال كان لها تأثير واضح على توزيع المنجنيز فى قطاع الأرض .

توزيع الحديد فى أجزاء النبات :

قُدِّر الحديد فى بادرات الذرة (فى أوعية نيوباور) وقُدِّر فى الجذور وفى كل ورقة وفى الساق وفى كل طور نمو والأرض التي أستخدمت فى هذه الدراسة هى أرض السامول ، كان متوسط وزن البادرات الجافة فى عمر ١٥ يوما هو ٠,٣٤٤١ جم وساهم الجذر فى هذا الوزن بمقدار ٣٧٪ من الوزن الكلى للنبات وفى عمر ٣٠ يوما كان متوسط وزن النبات ٠,٨٧٣١ جم وساهم الجذر بنحو ٢٦٪ من الوزن وتتاقص الوزن الجاف للنباتات عندما أضيف ماء يحتوى ٢ ملليمكافى (ص^٢ ك أ) وأضيف ٥٠٪ كربونات كلسيوم مخلوطة بالأرض فعند عمر ١٥ يوما كان متوسط وزن النبات ٠,٢٣٨٩ جم و ٠,٢٨٩٤ جم فى المعاملتين على التوالي نحو ٦٨,٨٤٪ من وزن النباتات التي لم تعامل هاتين المعاملتين (ص^٢ ك أ - ٥٠٪ ك ك أ) .

وفى عمر ٣٠ يوما كانت النباتات التي أضيف إليها كربونات صوديوم ٠,٥٢٨١ جم/نبات أو نحو ٦٠٪ من وزنها دون معاملة والتي نمت فى أرض أضيف إليها ٥٠٪ (ك ك أ) نحو ٠,٤٩٠٨ جم/نبات أو نحو ٦٥٪ من النباتات التي لم تعامل . ويتضح من ذلك أن كربونات الصوديوم أو كربونات الكالسيوم

تتزايد مع الوقت وخصوصاً من تأثير ص_٢ ك_٢ فالنقص في الفترة الأولى كان ١٤,٠% بينما في الفترة التالية كان ٤٠,٠% وذلك يرجع إلى إضافات كربونات الصوديوم مع الماء في كلا العمرين وقد سبق ذكر أن الجذر يكون نحو ٤٠,٠% من النباتات المعاملة بكربونات الصوديوم عند كلا العمرين و ٤١,٤٩% من النباتات النامية مع كربونات الكلسيوم في عمر ١٥ و ٣٠ يوماً على التوالي . ويتضح أن نسبة الجذور قد زادت بالمعاملة بكربونات الصوديوم أو كربونات الكلسيوم ويمكن توضيح ذلك بحساب معدل نمو البادرات في كل من الفترتين ١٥ و ٣٠ يوماً منفصلين .

جدول (٢): أوزان أجزاء النبات وتركيزات الحديد والفسفور والكلسيوم ومقاديرها في كل جزء من النبات غير المعامل والمروى بكربونات الصوديوم والذي خلطت أرضه بكربونات الكلسيوم

الوزن الجاف	ح	ح	فو	فو	Ca	Ca	جزء النبات
في الجزء ح/مليون	في الجزء ح/مليون	في الجزء ح/مليون	في الجزء فو/مليون	في الجزء فو/مليون	في الجزء Mg	في الجزء Mg	البيات
٠.١١٨٥	٣٠١.٣٦	٣٥٠.٧١١	٤٢٥.٥	٥٠.٤٢١٧	٢.٦	٠.٣	حذر
٠.٠٠٣٨	١٥٨.٢٤	٠.٦٠١٣	٤٤٥.٠	١.٦٩١	٧.٠٧	٠.٠٢٩٢	لورقة (١)
٠.٠٢٣٩	١٥٧.٢٤	٣.٧٦٥٦	٤٤٩.٠	١٠.٧٣١١	٧.١	٠.١٦٩٦	لورقة (٢)
٠.٠٤١٧	١٣٥.٨٦	٥.٦٦٥٣	٤٥٦.٥	١٩.٠٣٦٠	٦.٢	٠.٢٥٨٥	لورقة (٣)
٠.٠٥٧٥	١١٨.٨٠	٦.٨٣١	٤٥٦.٠	٢٦.٧٣٧٥	٥.٨	٠.٣٣٣٥	لورقة (٤)
٠.٠٤٢٦	١٠٧.٩	٤.٥٩٦٥	٤٧١.٠	٢٠.٠٦٤٦	٤.٩	٠.٢٠٨٧	لورقة (٥)
٠.٠٠١١	١٠٥.٥	٠.١١٦٠	-	---			نساق
٠.٢٨٩٤		٥٧.٢٨٧١		١٢٨.٦٨٢		١.٣٠٧٨	المجموع

المصدر : بليغ وثابت (١٩٧٦) .

جدول (٣): تأثير إضافات الحماة على تركيز العناصر الصغرى في قش القمح

النسبة المئوية للعناصر									إضافات الحماة للأرض
Mg/Kg						%			
Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe	K	P	N	
٠.٤٩	٧.٣٤	١٢.١٤	١٠٧.١٠	٤٤.٧٧	١٢٠.١٣	٠.٩٠٣	٠.٥٦٣	٢.٠٨٠	صفر
٠.٤٧	٧.٦٣	١٢.٨٩	١١٦.٦٦	٤٦.٧١	١٢٣.١٠	١.١٧٧	٠.٦٩١	٢.٦١	١
٠.٤٦	٧.٧٠	١٣.١٣	١٢٤.٢٩	٤٦.٢٩	١٢٢.٣٤	١.١٣٧	٠.٧٦٦	٢.٧٤٠	٢
٠.٤٥	٧.٢٧	١٢.٢٦	١١٣.٩٧	٤٦.٣٥	١٢٠.٥٧	١.٢٨٦	٠.٧٠٢	٢.٤٤٠	٣
٠.١٤	١.٩٥	٨.١٦	٤.٧٥	١١.٨٠	١٤.٥٥	٠.٠٦٨	٠.١٢٣	٠.٤٤٩	أقل فرق معنوي

المصدر : الشيبني وآخرون .

الكاديوم :

يزداد تواجد العناصر الثقيلة قرب المناطق الصناعية ومواقع المحاجر والمناجم ، وللكاديوم أهمية خاصة لطبيعته التراكمية فيتجمع في الكبد والكليتين ونصف عمره نحو عشرين عاما وقد ارتبط بالمسالك البولية وأمراض الصدر والعظام وتوجد دلائل حديثة أن ارتفاع الكاديوم في البيئة يمكن أن يسبب أضرارا للإنسان .

ويمكن أن تتلوث التربة بالكاديوم من عدة مصادر منها صناعة طلاء المعادن وبطاريات الكاديوم / نيكل والأسمدة وبصفة خاصة الفوسفاتية وحرق الوقود وحماة الصرف الصحي .

وبالتقدم في حساب التكلفة وطرق إزالة العناصر السامة من الأرض أصبح من المهم حماية جودة المنتجات الزراعية والبيئية .

وقد أصبح للنباتات التي تجمع العناصر أهمية حديثاً فقط في إستخدامها كوسيلة لمعالجة البيئة وقد نتج عنها تقنية جديدة يطلق عليها العلاج النباتي ، وأحد

هذه الطرق هو الإستخلاص النباتي وهو إزالة الملوثات من الأراضي الملوثة بتجميعها في أجسام النباتات وذلك بزراعة أنواع من نباتات معينة في المواقع الملوثة بالعناصر فتتخلص التربة من تلوثها ، وبالتالي فإن الاستخلاص النباتي يمكن أن يوفر وسيلة جذابة للتخلص من تلوث التربة بالكاديوم أو غيره من العناصر (الثقيلة) .

والهدف من الاستخلاص النباتي هو خفض مستوى العنصر بالأرض إلى مستويات مقبولة في مدى معقول من الوقت ، ولتحقيق هذا الهدف يجب أن يتحقق شرطان الأول أن النبات المستخدم يجب أن ينتج مادة نباتية كافية بينما يجمع تركيزات عالية من الكاديوم والثاني يجب أن يكون الكاديوم في صورة ميسورة حتى يستطيع النبات امتصاصه .

وأنواع عباد الشمس ذات نمو نباتي كبير وهو أحد النباتات الزيتية وقد إتضح أن له قدرة على تجميع ٠,٠١٪ كاديوم في الأوراق الجافة عندما ينمو بالأرض وبالتالي فإن استخدام الاستخلاص النباتي للكاديوم يزداد بازدياد تركيز الكاديوم في المحلول الأرضي وقد جاء في بعض المراجع أن المواد المحلية العضوية تقوم بنفس الوظيفة .

المصادر الأرضية للكاديوم :

يقدر متوسط تركيز الكاديوم في القشرة الأرضية بنحو ٠,١ مجم /كجم (Kabata-Pendias and Pendias) ويرتبط الكاديوم عادة مع الزنك في تحولاتهما بالأرض فكلهما ذو بناء أيوني متشابه مركزه الإلكتروني السالبة (وهي خاصية مرتبطة بجهد التأين) وكل منهما (Chalcophile) ولو أن الكاديوم أكثر قرابة للكبريت منه للزنك ومتوسط نسبة الكاديوم والزنك اللازمة لجميع الصخور حوالي ١/٥٠٠ ولو أنها قد تكون ١/٢٧ أو ١/٧٠٠ (Alloway, 1995) .

ويمكن الحصول على الكاديوم كناتج ثانوي من خامات الكبريتورات التي يستبدل فيها ببعض الزنك ، وأهم مصادر الكاديوم هي معادن الزنك $Zn\ CO_3$ و $Wlurtzite\ ZnS$ والمعادن الثانوية مثل كربونات الزنك $Zn\ CO_3$ سميتونايت الذي يحتوى ٠,٢ - ٠,٤ % ولو أن تركيزات حتى ٥ % كاديوم موجودة أيضا (Rose et al., 1979) وتحتوى الصخور الرسوبية مدى أعلى من تركيزات الكاديوم أكثر من أنواع الصخور الأخرى وتحتوى الفوسفوريت (وهو فوسفات رسوبي) والشيل والأسود البحري (marineblak) بها أعلى المحتويات كما تحتوى أيضا عناصر ثقيلة أخرى بالإضافة للكاديوم وكلا النوعين من الصخور يتكون من رواسب عضوية غنية فى الظروف الهوائية وتتجمع العناصر الثقيلة فى صور كبريتورات ومعدقات عضوية .

ومن المهم تعريف صور المعادن فى الأرض خصوصا فى المحلول الأرضي حتى يمكن فهم ديناميكيات المعدن فى النظم البيئية الزراعية والطبيعية والأفضل أن يقدر الأثر السام للعنصر بصورته أفضل من تركيزه وأيون الكاديوم الحر كـ Ca^{2+} يكون غالبا مدمصا على سطوح حبيبات التربة أكثر من الأنواع الأخرى مثل الأنواع الأيونية المتعادلة ، ويعتمد تركيز وموقع آخر للعناصر مثل الكاديوم فى المحلول الأرضي على تركيزات الروابط بالمحلول الأرضي وعلى ثبات معدقات المعدن ويوجد عدد من النماذج المتاحة للتنبؤ بالأنواع فى النظم المائية GEOCHEM الذي اقترحه (Sposito & Moittigodiaso) خاصا بالأراضي.

إدمصاص الكاديوم فى الأراضي

التوازن الديناميكي بين الكاديوم فى المحلول الأرضي وبين الكاديوم المدمص على السطح الصلب للأرض يعتمد على رقم pH وطبيعة نوع المعدن

الكيميائية وثبات معقدات الكالسيوم ولقوة الرابطة للمجموعة العاملة والقوة الأيونية للمحاليل والأيونات المتنافسة (Forbesital, 1976 and Sheet *et al.*, 1977) وبعض موضوعات السلوك الكيميائي للكميوم في الأراضي يمكن توضيحها بنظرية الحامض والقاعدة التي اقترحها Lewis فالكاديوم حامض ضعيف (Soft) وبالتالي يتحد مع المعقد مباشرة مع قواعد Lewis الضعيفة مثل الكلوريد ومجموعات الهيدروكسيل وينحو الكاديوم ليكون متحركا في الأراضي وقد يكون أكثر يسراً للنبات من عدد من العناصر الثقيلة مثل الرصاص والنحاس .

التعبير الحراري عن الإدمصاص Adsorption isotherms

يتضح في كثير من الحالات أن إدمصاص الكاديوم بواسطة معقدات الأراضي أو مكوناتها تتوافق مع معادلات لانجموير و فرنديليخ (Cavallare and McBride, 1978) .

وقد وجد (Cerritse and Van Darel) أن معادلة لانجموير أكثر تعبيراً عن إدمصاص الكاديوم على ٣٣ أرض ملوثة من هولندا وبريطانيا وفرنسا .

العوامل الأرضية المؤثرة على إمتصاص النباتات للكاديوم

محتوى الأرض من الكاديوم :

ورغم أن عدداً من الظروف تؤثر على يسر الكاديوم فإن المقدار الكلى من العنصر الموجود بالأرض يعتبر أحد العوامل الأساسية التي تؤثر على ما يحتويه النبات من الكاديوم، وقام (Pendias; Kabate; Pendias & Alloway, 1990) بمراجعة أرقام توضح أن الكاديوم في عروش البطاطس وحبوب الشعير ذو علاقة قوية بالكاديوم في الأرض بينما للسبانخ علاقة لوغاريتمية بكاديوم الأرض، وقد وجد الواوى Alloway أن الكاديوم الكلى بالأرض ذو ارتباط

قوى بما تحتويه الأجزاء التي يستهلكها البشر من الكرب والجزر والخس والراديس النامية في خمسين نوعاً من الأرض الملوثة به من عدة مصادر .

ونشر (Chambly and Unwin) أنه يوجد ارتباط قوى بين الكاديوم في الأرض التي صرف بها مخلفات الصرف الصحي ومحتوى الخس والكرب من الكاديوم وقد وجد عدد من الباحثين أن الحاصلات النامية في أراضي رشت بأملاح الكاديوم تمتص من الكاديوم أكثر من الأراضي التي تحتوى على مقادير مكافئة من الكاديوم الموجود في مخلفات الصرف الصحي.

ونشر (Korcak and Fanning) أن إمتصاص الذرة من ملح كبريتات الكاديوم قد وصل ١٨-٥ مرة بالمقارنة مع الكاديوم الممتص من مخلفات الصرف الصحي وأوضحت تجارب Mahler وزملاؤه أن الكاديوم كان أقل يسراً في الأرض التي أضيف إليها كبريتات الكاديوم بدون مخلفات الصرف الصحي وأن إضافة الجير (لمعالجة الأرض الحامضية) أدى إلى نقص إمتصاص الكاديوم وأن هذا التأثير كان شديداً في الأراضي المعاملة بمخلفات الصرف الصحي ومن رأى Alloway أن الكاديوم كان أيسر للنباتات في الأراضي التي أضيف إليها أملاح العنصر من الأراضي التي لوثت وتركت فترة للتزاد عدة شهور بعد الإضافة .

ويوجد الكاديوم مرتبطاً عادة مع الأراضي المحتوية على الأكاسيد بينما نجد أن النيكل والزنك على العكس يوجدان بنسب عالية في القسم المتبقي (بعد الأكاسيد) ونسبة الإستخلاص بمحلول (DTPA) بالنسبة إلى الماء الملكي ، كانت ٢٩٪ للكاديوم و ٢٪ للنيكل وأقل من ٥٪ للزنك ووجد ارتباط معنوي بين أقسام المعادن المتحركة وقديمة الحركة مع خواص الأرض وعند درجة إحتمال ٠,٠١

و ٠.٠٥ على التوالي فقط مع الكربون العضوي والمحتوى الكلى من المعادن المتحركة وغير المتحركة كان ارتباطها أكثر شدة في مخلفات المدن من الصرف الصحي من غيرها من الأراضي ولذا فهذه الأراضي يجب الاهتمام بأنها مصدر لتلوث الأراضي والمنتجات الزراعية والماء الجوفي .

وقد أدت الزيادة السكانية في كثير من الدول وزيادة النشاط السكاني فيها إلى خلق مشكلة التلوث بالعناصر الثقيلة في تحويين على سبيل المثال تستخدم أكثر من ٩٠٠٠ طن .

وأوضح عدد من الباحثين أن محتوى النباتات من الكاديوم تتناسب عكسياً مع السعة الكاتيونية التبادلية للأراضي التي نمت عليها النبات وقد وجد Alloway علاقة عكسية بين معامل توزيع الكاديوم من معادلات الإدمصاص النوعي ومحتوى الكرنب من الكاديوم في عدد من الأراضي .
وتساهم المادة العضوية جزئياً في السعة التبادلية الكاتيونية ولو أنها أيضاً تدمص العناصر الثقيلة بتكوين معقدات .

وأوضح Hinslg أن امتصاص الذرة للكاديوم يرتبط ارتباطاً عكسياً مع السعة التبادلية الكاتيونية للأراضي التي تمهدت لكوريد الكاديوم ولكنها لم تكن مرتبطة بالسعة التبادلية الكاتيونية للأراضي في عمليات الصرف الصحي المعالجة بالكاديوم .

ويرى Mahler أنه لا توجد علاقة مستمرة بين السعة التبادلية الكاتيونية ومحتوى الخس وأوراق النشادر السويسري Swiss chard ولم يجد أواى وجاكسون أى علاقة بين السعة التبادلية الكاتيونية ذات أهمية في الأنماط المستتبطة المعقدة لإمتصاص الكاديوم بواسطة أربع حاصلات تمت على عدد من الأراضي .

ولا تزال علاقة السعة التبادلية الكاتيونية مع إمتصاص الكاديوم غير واضحة لأن CEC واحدة فقط من المهيآت للإمتصاص التي تؤثر على قابلية الكاديوم للذوبان ولو أن الأكاسيد المتأدرة hydrous لا تساهم كثيراً فى السعة التبادلية الكاتيونية CEC للأراضي ذات رقم pH إلا أنها تكمص مقادير من الكاديوم وبالتالي يمكن القول أن CEC نفسها ليست المقياس الأهم للدلالة على قدرة الأرض لتكمص العناصر مثل الكاديوم .

على أى حال فقد أوصت EPA (إدارة الحفاظ على البيئة الأمريكية) للتخلص من مخلفات الصرف الصحي فى الأراضي بمراعاة CEC للأرض وقيمة رقم pH والتركيز الكلى للكاديوم .

تأثير رقم pH :

أوضح كريستensen (Christensen, 1984) أن إدمصاص الكاديوم بأراضي رملية وطينية يزيد ثلاث مرات لكل زيادة من وحدات رقم pH بين رقمي pH ٤ و ٧,٧ وأوضح (Farrah and Pickering, 1978) أن إدمصاص الكاديوم قد زاد بوضوح بزيادة رقم pH حتى ٨ وبزيادة رقم pH إنخفض تركيز الكاديوم فى المحاليل نتيجة: (أ) الإتحلال المائي hydrolysis ، (ب) كثافة الإدمصاص ، (ج) الشحنات السالبة المعتمدة على رقم pH .

أثار المنافسة بين الأيونات الأخرى :

تنافس أيونات العناصر مثل الكالسيوم والكوبلت والكروميوم والنحاس والنيكل والرصاص إدمصاص الكاديوم فقد توقف إدمصاصه ، وقد أوضح (Christensen, 1984) أن زيادة تركيز الكالسيوم فى المحلول عشر مرات (من 10^{-2} إلى 10^{-1}) خفض السعة الإدمصاصية لأرض رملية طميية بنسبة ٦٧% .

وأوضح (Cowan *et al.*, 1991) أن أثر التنافس قوى بين الكاديوم والكليسيوم للإدمصاص على أكسيد الحديدوز واعتبروا أن ذلك يحدث عن طريق فعل الكتلة على المواقع المتاحة للتبادل . كما أوضح (Naidu *et al.*, 1994) أن الكليسيوم ينافس الكاديوم للإدمصاص على Oxisols وأوضح (Christensin, 1987) أن الزنك له أكبر قوة مانعة لأدمصاص الكاديوم وأن ذلك يمكن توضيحه من معادلة لانجموير ولو أن إدمصاص الكاديوم قد انخفض فإن شكل منحني الإدمصاص لم يتغير .

الإدمصاص على الكالسايت :

أوضح (Alloway, 1990) أن الأراضي المحتوية على كربونات كلسيوم يمكنها أن تمتص الكاديوم وتخضع يسره وللكالسايت قابلية زائدة للكاديوم وأعطى خطأ مستقيماً في تركيزات منخفضة من الكاديوم . ولو أنه في تركيزات عالية من الكاديوم تترسب كربونات الكاديوم $Cd\ CO_3$ أساسياً وأعتبر الإدمصاص الكيميائي للكاديوم في حالة التركيزات المنخفضة أنه إحلال للكليسيوم بالكاديوم في سطوح بللورات الكالسايت .

أثر المعقدات العضوية :

تكون معقدات عضوية مع الكاديوم في المحلول الأرضي يمكن أن يكون له آثار هامة على المقادير المدمصة وقد أوضح (Farrah and Pickering) أن EDTA قد منعت إدمصاص الكاديوم في مدى pH ٣ - ١١ كما أن زيادة من الحامض الأميني glycine سبب ترسيبه وحلوله في أرقام pH مرتفعة غير أن حامض التارتاريك tartaric acid لم يكن له أثر على إدمصاص الكاديوم ووجد (Kobin and Satrin, 1981) أيضاً أن EDTA, NTA منعا إدمصاص

الكادميوم فى الأراضى نتيجة لتكون معقدات لا تقبل الإدمصاص ولا أثر للأوكسالات والخلات .

الكوبلت :

أهمية الكوبلت هى فى تغذية الحيوانات المجترة ولو أنه لم يثبت حتى الآن أنه ضروري للنباتات . ويتواجد الكوبلت فى الأراضى بتركيزات تتراوح بين ١ ، ٤٠ جزء/مليون ويقل عن ذلك كثيراً فى النباتات :

الكبريتورات : بايرايت وبيرهونايت Pyrrhonite .

كربونات : السديرايت Sederite $(Fe CO_3)$.

الكبريتات : الجاروسايت Jaronile .

كما أن عدداً من السليكات الممتيئة hydrated والشاموزايت والجلوكونايت تحتوى الحديد أيضاً .

والمصدر الأساسى للكوبلت فى الأرض هو مادة الأصل التى نتجت الأرض منها وإضافات أملاح الكوبلت أو الأسمدة الفوسفاتية المعاملة بالكوبلت والمضافة على سطح التربة لمعالجة نقصه الذى يسبب بعض المشاكل فى تغذية الحيوانات المجترة أو زراعات البقول .

ويتراوح مقدار الكوبلت الكلى بالأراضى من ٠,٠٥ إلى ٣٠٠ مجم/كجم أرض بمتوسط ١٠-١٥ مجم/كجم ، وتعود الاختلافات إلى مادة الأصل التى نتجت منها الأرض ولو أنه توجد اختلافات ناتجة عن عمق الأرض ومن أنواع types الأراضى الناتجة من مادة أصل مشتركة ناتجة عن عمليات تكون التربة، فمثلاً الأراضى اللايترايتية المكونة من الرينتين والجرايت كانت محتوياتها من الكوبلت ٤٠ - ٢٠ ، ٢٠ - ١٠ ، ٢٠ - ١٠ وأقل من ١ - ٣ مجم/كجم على التوالي وتحت ظروف

إستوائية مختلفة تماماً وفى أفريقيا الوسطى كان تركيز الكوبلت ٤٠ - ٢٠٠ مجم/كجم ولوحظ نفس الاتجاه فكان التركيز فى الأراضى الرمادية الغنية بالحديد ٢٠ - ١٠٠مجم/كجم فى الأراضى الناتجة عن أمفيبولت amphibolite ٣٠ - ٦٠ مجم/كجم فى الأراضى الناتجة عن ميجمايت migamite وأقل من ٣ مجم/كجم فى الأراضى الناتجة عن الجرانيت .

وفى قطاع الأرض يتركز الكوبلت عموماً فى الأفاق الغنية بالمادة العضوية والطين . ويتجمع الكوبلت فى أراضى البودسول podzol فى أفق B بينما يتناقص الكوبلت فى أفق Ea وعلى العكس فى أراضى الشرنوزيم والفريليتول يتوزع الكوبلت توزيعاً منتظماً نسبياً فى القطاع .

وأكاسيد وهيدروكسيد و كربونات الكوبلت لا تذوب فى الماء وبالتالي ففي الظروف القاعدية يكون العنصر غير متحرك بينما فى الأراضى الحامضية يمكن أن تذوب مركبات الكوبلت ويحدث لها غسيل وينتج عن ذلك زيادة تركيز الكوبلت الكلى فى الأراضى القاعدية عنه فى الأراضى الحامضية .

وتحتوى الصخور الرسوبية من الكوبلت ما يعكس تركيبها الذى تكونت منه أصلاً وبالتالي فإن Shales المتكونة من الصخور القاعدية وشديدة القاعدية تعتبر نسبياً غنية فى الكوبلت فيوجد بتركيزات أقل كثيراً .

والصخور القاعدية مثل ديورايت وبرايورايت ونواتج تحولاتها مثل الريبتيات يحتوى ١٥٠-٢٠٠مجم /كجم من الكلوبلت وصخر البازلت القاعدى والاديزايت تحتوى ٣٠-٤٠مجم/كجم بينما الأنواع المتعادلة أو الحامضية مثل الجرانيت والرايولايت تحتوى ٥-١٠مجم/كجم فقط .

الزئبق :

من رأى Steinnes أنه يوجد دلائل تشير إلى أن البشر قد عرفوا الزئبق وأستخدموه منذ نحو ٣٥٠٠ سنة على الأقل . ومن الواضح أن المصريين القدماء قد عرفوا كيف يصنعون مملغمات amalgams الزئبق مع النحاس والصفير في القرن السادس قبل الميلاد ، وأستخدم في الصين والهند في حوالي نفس الوقت . كما أن الإغريق قد عرفوا تقنيات إستخراج الزئبق من خاماته كما عرفوا إستخدامه في الأدوية وورث الرومان كل هذه المعارف وزادوا عليها إستخدامات تجارية فأغلب الزئبق الذي إستخدمه الرومان في عمل أصباغ حمراء ولو أنه كلف يستخدم أيضاً في معالجة عدد من الأمراض .

وبعد سقوط الإمبراطورية الرومانية أصبح إستخدام الزئبق مقصوراً على الدواء والصيدلة حتى أخترعت وسائل علمية مثل البارومترات سنة ١٦٤٣ بواسطة Torrcilli والترومتر الزئبقي سنة ١٧٢٠ بواسطة مهنرنهايت وتبع ذلك زيادة عدد إستخداماته في الصناعة مثل الكاثود الزئبقي في الخلايا الالكتروليتيّة . وفي الوقت الحاضر يعتبر أهم نشاط بشري أدى إلى نشر الزئبق في الأراضي والمياه والهواء هي كالاتي :

- الاستخراج من المناجم وصهر الخامات خصوصاً صهر النحاس والزنك .
- حرق الوقود الحفري خصوصاً الفحم ثم البترول .
- عمليات الإنتاج الصناعية خصوصاً الخلايا الزئبقية في إنتاج الكلور والصودا .
- الاستهلاك ذو الصلة بالفضلات مثل حرق القمامة التي تزيد في بعض الدول .

ومقادير إضافته إلى الجو والماء والأرض كما قدرها (Andren & Nriagu) أن ما يضيفه البشر من الزئبق إلى الكرة الأرضية كان نحو ١٠×٣ كجم في

سنة ١٩٠٠ ثم تزايد نحو ثلاث مرات عام ١٩٧٠ ، ٤٥٪ منه يتصاعد فى الجو و٧٪ إلى الماء ، ٤٨٪ إلى الأرض وقدّر ما أضيف إلى القارات بنحو 1.8×10^6 كجم سنوياً مما يعتبر أن النشاط البشرى فى الوقت الحاضر يتدخل تدخلاً هاماً فى دورة الزئبق الطبيعية .

التواجد فى الأرض :

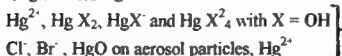
رغم معرفة نحو عشرين معدن زئبقي فى الطبيعة فالإنتاج التجارى منه يقتصر على cinnabar وهو كبريتور الزئبق Hg S ويتواجد الزئبق أيضاً فى الأرض فى القشرة الأرضية كمعدّد كبريتور مع الزنك والحديد وغيرهما من المعادن غير أنه بقدر صغير مقارنا بالمعدن المعروف .

وقد يكون القسم الأكبر من رواسب الزئبق من المحاليل المائية الساخنة التى نقلت الزئبق فى صورة كبريتور ومعدّات كلوريدية ومتوسط الزئبق فى القشرة الأرضية فى حدود ٥٠ مجم/جم أو أقل .

والكبريتور مقاوم لعمليات الأكسدة العادية والتجوية وغير قابل للذوبان فى الماء ولذا فالدورة الكيميائية الأرضية أساسياً ميكانيكية ومصدر هام آخر للزئبق من صخور القشرة الأرضية هو تحوله إلى غاز بالتسامي فبعض الزئبق الغازي ناتج عن النشاط البركاني ومن المزروعات والمحيطات ومساهمة كل من هذه المصادر غير معروفة جيداً وأهم الأنواع الكيميائية التى يساهم الزئبق بها فى الدورة الكيميائية الأرضية geochemical للعنصر يمكن تقسيمها كالآتي :



مركبات متطايرة



أنواع نشطة



أنواع غير نشطة Complexes with organic acids Methyl/ mer curry (CH_3Hg^+) ($H_3Hg Cl$)



ومركبات عضوية زئبقية أخرى

والتركيز الأساسي back ground فى الهواء طبقاً لقياسات امتدت لفترة عشر سنوات يبدو أنها نحو ٣ ميكروجرام/كجم وأقل من ذلك فوق البحار وغالباً فى صورة Hg^0 وفى النظم المائية توجد تراكيزات نحو ٠,٥ إلى ٣ $ng\ g^{-1}$ ($g \times 10^{-9}$) (تعاادل جزء/البليون) .

وفى حالة الأراضي الزراعية يعتبر استخدام الأسمدة الصناعية ومخلفات الصرف الصحي ومبيدات الفطريات المحتوية على الزئبق قد تودى إلى زيادة الزئبق فى الأرض .

مادة الأصل الأرضية Soil parent materials

تجمعت أرقام عن الزئبق فى الصخور لمدة خمسين سنة وأرقام أخرى لعناصر صغرى أخرى وقد يشوب بعض هذه الأرقام بعض الأخطاء وخصوصاً فى البحوث القديمة على أي حال يوجد انتظام فى أحد الأوجه على الأقل خصوصاً أن محتوى الصخور من الزئبق التى لا تحتوى مادة عضوية قليل جداً تقل عن 1.0×10^{-3} لكل جم (Steinnes, 1990) .

ويبدو أن القشرة الأرضية تحتوى فى المتوسط 1.0×10^{-2} جم و 1.0×10^{-5} جم/جم كما ذكرت مراجعات سابقة .

التساقط من الجو :

قد يتحول جزء من الزئبق الموجود فى الأرض والماء إلى صورة غازية متطايرة فى الجو غالباً Hg^0 , $Hg_2(CH_3)_2$ ويمكن أن يتحول بواسطة العمليات الكيميائية الحيوية ويفترض بصفة عامة أن الزئبق الغازي Hg^0 والقياسات فوق القارة الأوروبية والمحيط الأطلنطي أوضحت تصاعد مقادير ذات أهمية من $Hg_2(CH_3)_2$ وتنحل تدريجياً إلى Hg^0 فى الهواء . ومدة بقاء Hg^0 فى الجو

طويلة قد تصل إلى العام ، وقد يتعرض Hg^0 للأكسدة بعضى الوقت وتنتج هذه العملية صوراً قابلة للذوبان فى الماء .

وتشير التجارب إلى بعض التعارض مع رقم pH والمادة العضوية على تصاعد الزئبق من الأرض فالأرض المحتوية على قليل من الطين والذبال يتصاعد منها زئبق (بتمامي) من الأرض المتعادلة أكثر من الأرض الحامضية .

وفى المناطق الصناعية قد تؤثر ملوثات الهواء مثل الأوزون على معدل تأكسد أنواع الزئبق ومدى إزالة الزئبق من الجو الناتج عن التساقط الجاف غير معروف بدقة ولذا فإن تركيزات نموذجية لترسيبات الزئبق فى مناطق خالية قد تكون نحو ٥ مرات أعلى مع إستبعاد المناطق التي يتصاعد منها الزئبق وباتخاذ التساقط السنوي قدره ١٠٠٠ مم ومحتوى زئبق قدره 20×10^{-9} / جم .

وفى الأراضي الحامضية يكون الزئبق ثابتاً عند درجة أكسدة / إختزال أعلى من ٠,٤ فولت وهو المكافئ للصورة الثابتة من الزئبق Hg^{2+} وتكون صوراً مع المادة العضوية غير معروفة جيداً ، كما قدر Anderson التركيز الأساسي background ٣٠ - ٢٠٠ ميكروجرام/جم على أساس أرقام عن الدبال الدنماركى .

مضار الزئبق

وأحد خواص الزئبق الهامة هى قدرته على الإرتباط فى الكبريتورات Hg^0 ثابت فى وجود H_2S , HS, 1 غير أنه فى حالة زيادة جهد الأكسدة والإختزال يترسب $Hg S$ أو فى حالة أرض زائدة القاعدية يتكون $Hg S_2$ وزيادة أخرى تحول الكبريتور إلى كبريتات .

لا تعرف وظيفة حيوية ضرورية للزئبق وعلى العكس يعتبر الزئبق من أشد العناصر ضرراً للإنسان ولكثير من الحيوانات العليا . وجميع مركبات الزئبق سامة للإنسان ولو أن Hg^0 يجب أن يؤكسد إلى الصورة الأيونية لتظهر خواصه السامة والأملاح الزئبق سمية واضحة مع أعراض مختلفة .

وبعض مركبات الزئبق العضوية وخاصة ذات الوزن الجزيئي المنخفض مثل مركبات الألكيل الزئبقي تعتبر أشد ضرراً للبشر لسميتها الحادة الشديدة للإنسان وأضرارها التي تنعكس على الجهاز العصبي وفي هذه الحالة لميثيل الزئبق أثر خاص لأنه يحدث بواسطة الأحياء الدقيقة من Hg^{2+} في ظروف بيئية مختلفة ويبدو أن ميثيل الزئبق يسبب آثاراً مدمرة وسرطانية وأنشطة طفوية .

والتسمم بالزئبق للعاملين بالمناجم سبق أن سجل منذ قرون عديدة كما أن التسمم بالزئبق في البيئة أحدث كثيراً فأول حالة سجلت كانت في اليابان في أواخر الخمسينات عندما تسمم سكان بلدة صغيرة minamata نتيجة إستهلاك أسماك تحتوى تركيزات عالية من ميثيل الزئبق وتوجد حالات متعددة للتسمم من بذور عوملت بميثيل الزئبق في السويد خلال الفترة ١٩٤٨ - ١٩٦٥ وقد أوضحت الدراسات التي أجريت في السنوات التالية لها إرتفاع تركيز ميثيل الزئبق في الأسماك في العالم ولذا فميثيل الزئبق هو المركب السام في البيئة وإستهلاك الأسماك والقشريات هي الأخطار الأساسية التي تهدد الإنسان والحيوانات العليا الأخرى . وعلى الجانب الآخر لا يبدو أن Hg يسبب مشكلة بالنسبة لتسمم النباتات فالتركيز الذي تظهر عنده أعراض التسمم يزيد كثيراً عن التركيزات التي تتواجد في الظروف الطبيعية وعموماً إمتصاص الزئبق بواسطة النباتات منخفض وتعتبر الجذور حاجزاً لإمتصاصه .

الباب الثانى



العناصر الصغرى فى النبات

◊ أعراض نقص العناصر الصغرى على النبات

◊ التسميد بالعناصر الصغرى

الباب الثاني

العناصر الصغرى فى النبات

تنتشر مركبات العناصر فى البيئة وخاصة فى صورة المعادن وتتواجد فى الأراضى والبحيرات والأنهار والمستنقعات والمحيطات والرواسب وتتواجد كنتائج لعمليات طبيعية أو نشاط بشرى . وتوجد بصفة عامة فى تركيزات ضئيلة للغاية فى صورة خاملة يطلق عليها عناصر ضئيلة أو شحيحة والتي توجد بتركيزات تقل عن ٤٠٠ جزء/مليون وهى تعتبر مغذيات ضرورية للعديد من الكائنات فهى تكون قسماً من جزيئات إنزيمات متعددة ولو أنها فى المعادن الطبيعية ، وتوجد العناصر عادة فى صورة مركبات غير قابلة للذوبان غير ضارة بالكائنات الحية ولو أن المركبات التى تذوب منها سامة وفى بعض الأحيان شديدة التسمم .

وتوصف العناصر التى تكون مركبات سامة عادة بأنها عناصر ثقيلة فالعنصر الثقيل عرف بأنه عنصر ذو كثافة أعلى من ٥ ولو أن هذا التعريف يمكن أن يدخل تحته الحديد الذى لا يعتبر ساماً كما أنه لا يدخل فيه البريليوم beryllium وكثافته ١,٨ وأكسيده فى صورة مسحوق powder شديد السمية ويمنع إلتام الجروح وقد سبق الإشارة إلى ذلك .

والتعرض للبريليوم فى الصناعة وفى عمل السبائك منه يمكن أن يسبب أمراض صدرية حادة ومرض brylliosis هو مرض شديد الخطورة لا يصيب العاملين فى المصنع فقط بل السكان المجاورين له والمعرضين للبريليوم وقد زاد استخدام البريليوم فى العصر الحالى خصوصاً فى صناعة الطاقة النووية مما يتسبب عنها مخاطر صحية متعددة قرب المصانع مما يستلزم إتخاذ وسائل وقائية شديدة لأنه يسبب سرطان الرئة وسرطان العظام للحيوانات التى تناولت البريليوم .

ورغم أن العناصر الثقيلة واسعة الانتشار في البيئة وفي المجال الحيوي فإن تركيزات مركباتها السامة يندر أن تكون ما يسبب القلق ولو أنه توجد بعض الإستثناءات وقد تركز الإنتباه نحو الكاديوم والرصاص والزئبق مما أدى إلى تقويمهم عالمياً كما أن الإنتباه موجه أيضاً إلى السترونشيوم ذي النشاط الإشعاعي الناتج من الانفجارات النووية في الجو وقد سبب خوفاً شديداً في السنوات التالية للحرب الثانية ويطرسب السترونشيوم المشع على الأرض مع الأمطار ويصل إلى الأبقار التي تتغذى على المراعى الملوثة به وتنتج مخاطره ، وفي الحقيقة أنه مشابه للكالسيوم كيميائياً وعندما يمتصه الجسم ويطرسب في العظام ولما كان نصف عمره ٢٨ سنة فيستمر إشعاعه مسبباً ضرراً محققاً .

كان التركيز الأساسي في القسم الأول من هذا الكتاب على تواجد العناصر الصغرى في الأرض وصورها الكيميائية ومنشأ هذا التواجد .

ونركز في هذا القسم على دور هذه العناصر الصغرى في حياة النباتات وكيف توفرها لمختلف الزراعات .

إذ نعرف أن النباتات الخضراء تحتاج إلى سبعة عناصر صغرى (وقد يزيد عددها في المستقبل) ، ويمكن أن نقسم هذه العناصر إلى عناصر كاتيونية وأخرى أنيونية ولو أننا سنشير إليها برمزها العنصري :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{فالحديد ح في صورة كاتيون ح}^{+2} \\ \text{المنجنيز من في صورة كاتيون من} \\ \text{الزنك زنك في صورة كاتيون زنك} \end{array} \right. \text{أو عناصر مخلوبة (مرتبطة) .}$$

وكثيراً ما توصف هذه العناصر بأنها عناصر ثقيلة وقد أوضحنا ذلك فيما ذكرنا والكلورين والبورون (كل ، ب) وهما هالوجينات ويكونان في صور أنيونية

كل أو يد، ب أ، والمولبدنوم يوصف أيضاً بأنه عنصر ثقيل ولا يمتص في صورة أيونية مواء .

وأهمية إضافه العناصر الصغرى (أي التسميد بها) تتزايد فنقص العناصر الصغرى عن إنتاج محصول متوسط كانت تحدث في الأراضي الفقيرة أما في الوقت الحاضر فإن أراضي جيدة قد وضح أنها أيضاً ينقصها بعض هذه العناصر فالرغبة في الحصول على إنتاج مرتفع جعلت ذلك محدوداً بتواجد كميات كافية من هذه العناصر وتضاف هذه العناصر في صور مختلفة وأصبح في الأسواق مركبات تجارية تحتوي واحداً أو أكثر من هذه العناصر .

١- أسمدة الحديد :

الغالبية من هذه الأسمدة تحتوي صوراً قابلة للذوبان في الماء إما في صورة أملاح أو معقدات (مخلوبة) وتضاف عادة رشاً على الأوراق ومن هذه الأسمدة :

- كبريتات الحديدوز $\text{H}_2\text{O} - 7 \text{FeSO}_4$ الذي يحتوي ٢٠٪ من الحديد وهو أبسط الصور القابلة للذوبان في الماء ، ولو أنه يلعب دوراً ثانوياً في الوقت الحاضر بعد استخدام الصور المخلوبة Chelated في الرش ، وقدرتها على مقارنة التركيب في الأرض .
- الحديد المخلوب Fe-chelates تختلف في درجة ثبات معقد الحديد فيها . وهي غالباً تناسب الرش على أوراق النبات ولو أن أنواعها المختلفة ليست متساوية التأثير على النباتات المختلفة والاختلافات الكبيرة بين المعقدات تتضح عندما تضاف للأرض ولذا فإن Fe-EDDHA تظل ميسورة في الأراضي المحتوية على كربونات كلسيوم أكثر من Fe-EDTA الأكثر تأثيراً في الأراضي الحامضية ، كما أن بعض المعقدات لا زال في طور التجربة مثل :
- Fe-EDTA : اثلين داي أمين تترا خلات .

- Iron ethylene diamine tetra acetate فى صورة ملح صوديومى

والذي يحتوى الحديد الثانى ومن المركبات التجارية :

- Fertilon (BASF) تحتوى ٥% حديد .

- Fe-chelate Jost تحتوى ٩% حديد .

- iron ethylene diamine dihydroxy pleny acetate Fe-DDHA

ويتواجد الحديد فيه فى الصورة الثلاثية ومن مركباته التجارية ما يرتبط

بـ Sequestern مع ٦% حديد .

وأسمدة الحديد غير القابلة للذوبان فى الماء تذوب قليلاً فيه ويمكن أن تستخدم لإغناء إحتياطي الأرض من الحديد إذا كان ذلك يعتبر هاماً - أو تضاف كمركب ذي مفعول طويل المدى إذا رش على النبات ومن أمثلتها أوكسالات الحديد $Fe(COO)_2$ ومن مركباتها التجارية حديد مانلترا Maneltra الذي يحتوى على ٢٢% حديد ويستخدم أساسياً رشاً على الأوراق .

وأكاسيد الحديد Fe oxides هى أيضاً أسمدة للحديد غير أننا يجب أن نضمن حركتها ، والحديد المعدني وهو مسحوق الحديد قد يستخدم كسماد لأنه يتحول إلى مركبات حديد فى الأرض ومن الطريقة الخاصة فى ذلك أن تغرس مسامير من الحديد فى ساق الشجرة لتوفير مصدر للحديد بها .

والحديد يدخل فى القليل من الأسمدة غير أن التسميد به قليلاً ما يكون هاماً من الناحية التطبيقية .

التسميد بالحديد :

يعتبر التسميد بالحديد مشكلة فنقصه غير راجع لأن الأرض فقيرة فيه ، بل للتحولات الكيميائية التي تحدث له فالحديد يتواجد بمقادير تعتبر كإحتياطي بالأرض (١-٤%) فالحديد مكون أساسى للأرض .

ونقص الحديد شائع الحدوث فى الأراضى قاعدية التأثير فى المناطق الجافة حيث يكون الإصفرار الناتج عن كربونات الكلسيوم والذي يسبب نقص الحديد .
والذي يلاحظ أن نقص الحديد أو على الأقل النقص الحاد فيه نادر الحدوث فى الأراضى المحتوية على كربونات كلسيوم فى المناطق الرطبة مما يدل على إحتياجات الحديد سهلة الحركة فنقص الحديد شائع فى الأراضى شديدة الفقر فى الحديد أو فى محاليل الأرض أو فى الزراعات المائية hydroponics وهذه الحالات يجب تصحيحها بالتسميد وعلى الجانب الآخر قد يسبب نقص الحديد تأثيرات جمالية (عروق شديدة الخضرة بينما الورقة صغيرة فى النباتات الزهرية) وقد يستخدم ذلك فى ترويج تسويقها .

وبالإضافة إلى إضافة الحديد للأراضى الفقيرة فيه فإنه ينصح بتحريك الحديد فى الأرض نفسها باستخدام الأسمدة النيتروجينية فكثير من الأسمدة لا يتحرك فى الأرض الفقيرة ولذا فالرش على الأوراق ذو أهمية فى مد النبات بالحديد فى الحاصلات البستانية ويتعرض الحديد للفقد من الأرض ويبلغ قليلاً من الكيلوجرامات سنوياً ولو أن التوازن غير ذى أهمية لأن حركة الحديد فى الأرض نفسها هى التى تحدد يسره للنبات .

العوامل التى يتوقف عليها ظهور أعراض نقص الحديد :

- نوع النبات :

لوحظ أن بعض النباتات أكثر تأثراً بنقص الحديد من الأخرى فالمعروف أن أعراض هذا النقص (الإصفرار) تظهر على أشجار الموالح عند زراعتها فى أراضى غنية بكربونات الكلسيوم بينما أشجار العنب أو الزيتون لا تتأثر .

كما تتأثر الأصناف في نفس النوع بدرجات مختلفة ففي نبات فول الصويا يوجد صنف مشهور بتأثره وصنف آخر لا تظهر عليه أى أعراض عند زراعته تحت نفس الظروف ويرجع بعض الباحثين هذا الاختلاف على الأقل كأحد العوامل التي تؤثر في قدرة النبات على امتصاص الحديد في الأرض الجيرية إلى قدرة الجذور على تحويل أملاح الحديدك إلى أملاح حديدوز .

- نسبة الكالسيوم بالأرض :

ناقش كثير من الباحثين أثر ارتفاع تركيز الكالسيوم على إمتصاص النباتات النامية للحديد وتشير هذه الدراسات إلى أن الأراضي الغنية بالجير يكثر فيها حدوث نقص الحديد عند وجود نسبة عالية من كربونات الكالسيوم ولكنها لم تظهر في وجود نسبة عالية من كبريتات الكالسيوم مما يشير إلى أن ارتفاع الكالسيوم ليس العامل الأساسي والمعتقد أن وجود كربونات الكالسيوم بنسبة عالية يوجد ظروفاً فسيولوجية داخل النبات تعوقه عن إستخدام الحديد وأدى ذلك إلى دراسة أثر أيونى البيكربونات والكربونات على إمتصاص الحديد وظهور أعراض نقصه (الاصفرار) وأوضحت دراسات (Gogh and Wadligyh) أن وجود تركيز ١٢ ملليمكافى من بيكربونات الصوديوم فى اللتر من المحلول المغذى قد أدى إلى ظهور أعراض الاصفرار على نبات Dallis grass ولكنه لم يودى إلى ظهورها على نبات Rhodes grass ويعتقد أن أثر أيون البيكربونات هو تقييد أيون الحديد فى الجذور وعدم قدرته بالتالى على الصعود إلى الأجزاء العليا من النبات .

وقد لوحظ فى بعض الدراسات أن زيادة الفوسفات قد تودى إلى تقييد حركة الحديد ونقله من الجذور إلى الأوراق وأستنتج من ذلك أن نسبة الفوسفور إلى الحديد فى الأوراق تحكم ظهور أعراض نقص الحديد فقد لوحظ أن ارتفاع هذه النسبة يصحبها عادة ظهور الاصفرار ولو أن ذلك لا يعنى أنها السبب الذي يودى إليه .

وأوضحت دراسات (Hale and Wallace) أن الحديد قد يترسب في الجذور وينخفض تركيزه في الأوراق إلى حد ما في وجود تركيز ٠,٠٠١ أساسي من الفوسفور في وسط حامضي وبدون وجود بيكربونات ويزيادة تركيز الفوسفور إلى ٠,٠٠٥ أساسي توقف إمتصاص الحديد المقيد (المخلوب) ولكن لا يوجد دليل على أن الفوسفور رسب الحديد في الجذور أو الأوراق في حاله وجود بيكربونات ، والظاهر أن أنيونى الفوسفات والبيكربونات ينافسان الحديد الذي يعمل كأيون في مواقع الامتصاص ، وأوضحت الدراسة التي قمنا بها (بلبع ، كاظم) أن المقدار الذي إمتصته بادرات القمح من الحديد يتجه نحو الانخفاض بإضافة مقادير عالية من الفوسفور وأن هذا الإتجاه نحو الإلتخفاض كان أكثر وضوحاً في أوراق النبات من جذورها .

- أثر المنجنيز :

لوحظ أيضاً ظهور أعراض نقص الحديد بزيادة إضافة المنجنيز وقد سبق أن أشرنا إلى ذلك ، يتضح مما سبق أن موضوع ظهور أعراض الإصفرار Chlorosis التي يمكن علاجها بإضافة الحديد ظاهرة شديدة التعقيد وترتبط بعدد من العوامل ولم يتضح من الدراسات السبب المباشر لها .

ونلخص فيما يلي دراسة McGeorge لهذه الظاهرة باستعمال البادرات :

١- البادرات التي نمت في أرض وظهرت عليها أعراض الاصفرار امتصت زيادة من الكالسيوم وقلة من البوتاسيوم عما حدث في الأراضي التي لم يظهر عليها اصفرار ، ولو أن هذا لم يود إلى إضطراب في النسبة بين الكالسيوم والبوتاسيوم في أوراق البادرات الصغيرة ولكنها تؤدي إلى اضطراب هذه النسبة في الجذور .

٢- سحب الزيادة في امتصاص الكالسيوم زيادة في امتصاص الحديد وأوضح التحليل الكيميائي أن أغلب هذا الحديد غير فعال (لا يذوب في حامض يد كل)

وأن أغلب الحديد تركّز في الجذور وقليل في الأوراق .

٣- إضافة كربونات الكالسيوم إلى الأرض الحامضية تقلل الحديد الفعال في البادرات وتزيد الكالسيوم الممتص .

٤- البادرات التي نمت في الظلام المستمر احتوت حديداً فعالاً أقل من التي نمت في ضوء النهار .

٥- إضافة الكبريت أو مخلوط من السماد (البلدي) والكبريت زادت نشاط الحديد ولكنها لم تزد المقدار الكلي الممتص وقد أمكن علاج الإصفرار في نبات الهجاري Hegari بإضافة مخلوط السماد والكبريت .

وقد قمنا (Balba et al., 1973) بدراسة توزيع الحديد في مختلف أجزاء نبات الفول في قصارى رويت بماء يحتوي بيكربونات الصوديوم ومقارنتها بنباتات رويت بماء الصنبور وقد اتضح أن تركيز الحديدوز والحديد في النبات يختلف باختلاف أجزاء النبات (الورقة السفلي - الورقة العليا - ورقة البرعم الطرفي - الزهرة والساق) ، وكذا بترتيب الأوراق وبعمر النبات بالإضافة إلى المعاملة بالبيكربونات يتضح الآتي :

(أ) لم تتأثر أوزان النباتات أو أجزائها المختلفة بالري بالبيكربونات في العشرين يوماً الأولى ولكن أوزان النباتات وأوزان أجزائها نقصت بالري بالبيكربونات في الفترة التالية أي في عمر ٤٠ يوماً ، وقد ظهر الاصفرار على الورقة تحت البرعم الطرفي في حالة الري بالبيكربونات ولم يظهر الاصفرار على غير هذه الورقة حتى نهاية التجربة أي وعمر النبات ٤٠ يوماً فقط .

(ب) بعد عشرين يوماً من الإنبات (الفترة الأولى) كان الفرق في محتوى النبات من الحديد مركزاً في الورقة العليا وورقة البرعم فقد إنخفض تركيز الحديد الكلي فيها إنخفاضاً واضحاً بينما ظلت الورقة السفلي والساق محتفظتين

بتركيز للحديد مساوى لتركيزه فى النباتات المروية بالمياه العادية ، بينما توزيع الحديد الكلى فى أجزاء النباتات جميعها إلى حديدوز وحديديك ظل مساوياً تقريباً لتوزيعه فى الأجزاء المقابلة فى النباتات غير المعاملة بالبـيـكـرـبـونـات .

ج) توضح مقارنة محتوى الورقة السفلى بعد عشرين يوماً بنظيرتها بعد ٤٠ يوماً أن كلاً من صورتى الحديد ح⁺⁺⁺ و ح⁺⁺ قد إنتقل جزء منهما إلى أعلى النبات ، سواء فى النباتات العادية أو المعاملة بالكربونات ، وكان الفرق هو زيادة مقدار الحديد الذي إنتقل منها إلى أعلى النبات فى الحالة الأخيرة ، والجدير بالذكر أن هذا المقدار كان نصفه من الحديدوز ونصفه من الحديدك ويستدل من ذلك على إمكان انتقال الحديدك فى النبات ولو أنه قد يستلزم ذلك تحوله إلى الحديدوز (Price, 1967) و (Bernard, 1968) .

د) بعد ٤٠ يوماً كان النبات فى طور الإزهار وإنخفض محتوى الورقة العليا من الحديد حتى تستطيع أن تمد الأزهار بإحتياجاتها ، وكان معظم ما يحتويه البرعم من الحديد فى صورة الحديدوز ، وأدت المعاملة بالبـيـكـرـبـونـات إلى نقص ما تحتويه الورقة العليا والبرعم من الحديد بصورتيه فى العمر الأول ، ٢٠ يوماً أما فى العمر الثانى فقد زادت حاجة النبات للحديد ليسد إحتياجات البراعم والأزهار ولذا زاد نقص الأجزاء أسفل البرعم من الحديد خصوصاً الورقة العليا بينما ظل البرعم الطرفى محتفظاً بمقدار الحديد الموجود فى نظيره بالنباتات التي لم تعامل بالبـيـكـرـبـونـات وجدير بالذكر أن أغلبية الحديد بالبرعم كانت فى صورة الحديدوز ونسبة قليلة منه كانت فى صورة الحديدك، وكذا احتفظت الأزهار بما تحتويه من الحديدوز وكان النقص فيها منصّباً على الحديدك .

من هذه الدراسة يتضح لنا نقص مقدار الحديد الذي إستطاع نبات الفول إمتصاصه عند زيادة أنيون البيكربونات فى البيئة التي ينمو بها ، وأن النبات تحت ظروف نقص الحديد يعمل على نقل ما إمتصه من أجزاء النبات ليلبى حاجته للنمو، وينعكس ذلك على وجه خاص بانخفاض محتوى الورقة العليا - تحت البرعم - من الحديد وظهور أعراض الإصفرار عليها بينما تحتوى الورقة البرعمية على قدر مناسب من الحديد .

وفى دراسة تالية أوضحنا (بلبع ، كاظم) انخفاض مقدار الحديد الذي إمتصته بادرات القمح بإضافة كربونات الكلسيوم فى حالة وجود نسبة ٥٪ من كربونات الكلسيوم كان مقدار الحديد الممتص ٠,٤٧ مجم/وعاء وفى حالة نسبة ٤٥٪ من كربونات الكلسيوم انخفض الحديد الممتص إلى ٠,٢١ مجم/وعاء (مع ملاحظة ثبات كمية الأرض فى كلا الوعائين) .

إختبار خصوبة الأرض فى الحديد :

لم تتجح كثير من المحاولات لتقدير الحديد الميسور للنبات ومن رأى براون وهولمز (Brown and Holmes) أن إستخلاص الأرض ببعض المواد المقيدة قد أعطى مقادير من الحديد ذات درجة ارتباط عالية مع مقادير الحديد التي إمتصتها نباتات مختلفة من عدد من الأراضي ، وتحتوى الأرض الرسوبية فى دلتا النيل نحو ٠,٨٧ جزء/مليون حديد ذائب فى الماء ونحو ٣,٣ جزء/مليون مستخلص بمحلول خلاص الأمونيوم ونحو ٦,٢٥ جزء/مليون مستخلص بمحلول ٠,٠١ جزيئي من الفرسينات Na_2EDTA ويذكر برجروبرات أن إضافة محلول $\frac{1}{2}$ - ١٪ من كبريتات الحديدوز إلى الأوراق المصفرة حديثة النضج فإذا أخضر لونها فى خلال أسبوعين دل ذلك على أن إصفرارها ناتج عن نقص الحديد .

علاج الإصفرار الناتج عن نقص الحديد :

كانت أولى المحاولات هي إضافة أملاح الحديد التي تذوب في الماء إلى الأرض ولكن ذلك لم يؤد إلى نتيجة لأن الحديد الذي يضاف إلى الأرض يتحول فيها إلى صورة مرسبة لا يستطيع النبات إمتصاصها غالباً.

والطريقة التي ينصح بها الآن هي رش أملاح الحديد - كبريتات الحديدوز - على أوراق النبات وبذا نتجنب أى تفاعلات مع الأرض .

بعد إنتاج المواد المقيدة (المخلبية) Chelating agents التي تربط العناصر بها في صورة غير مرسبة اقترح إضافة الحديد متحداً مع بعض هذه المواد ولكن ذلك لم يأت بنتيجة طيبة في أغلب الأحوال للأسباب الآتية :

- ١- تثبيت المادة المقيدة في الأرض مما يجعل العنصر المقيد بها غير حر .
- ٢- في الأراضي ذات الكالسيوم المرتفع يحل الكالسيوم محل الحديد في المركب المقيد وينفرد الحديد في المحلول الأرضي فيترسب على صورة غير ميسورة للنبات .

أسمدة المنجنيز :

توجد أسمدة المنجنيز قابلة للذوبان في الماء وكذا في صور غير قابلة للذوبان ولكل منها ذائبة أو غير ذائبة إستخدام يحقق غرضاً مختلفاً عن الآخر .

كبريتات المنجائوز :

أفضل أنواع أسمدة المنجنيز القابلة للذوبان في الماء ويستخدم هذا الملح بنفسجي في صورتين يحتويان مقدارين مختلفين من المنجنيز ويتوقف ذلك على

مقدار ماء التبلور في كل منهما يذوب الملح في الماء مكونا محلولاً يحتوي ٣٠٪ على الأكثر (على أساس من كـ ب أ) $Mn (SO_4)_2$ ويناسب الرش على الأوراق، ويمكن استخدامه أيضاً للتسميد الأرضي غير أنه سهل التثبيت في الأرض إذا كان رقم pH مرتفعاً .

والتسميد ممكن أيضاً بالأملح القابلة للذوبان الأخرى مثل نترات المنجائوز $Mn (NO_3)_2$ وكلوريد المنجائوز $(Mn Cl_2)$ ولو أنها لا تتميز بشيء عن الكبريتات.

معقدات المنجنيز (بالمقارنة مع معقدات الحديد) أو المنجنيز المخلوب تلعب في الوقت الحاضر دوراً تتزايد أهميته بين الأسمدة المنجنيزية .

جدول (٤): يبين أنواع الأسمدة ومحتواها من المنجنيز .

المحتوى من المنجنيز %	الرمز الكيميائي	السماد
٢٤	$(Mn SO_4) 4H_2O$	كبريتات المنجنوز
٣٢	$Mn. SO_4 H_2O$	كبريتات المنجنيز أحادية التميزوز التكافؤ
١٣	Mn-EDTA	معقد المنجنيز
٤٨	$Mn O_2$	أكسيد المنجنوز (مانترا)
٢٠	Jos Mn sertclozer lozer	سماد المنجنيز المحبب

وتتكون أغلب أسمدة المنجنيز غير القابلة للذوبان في الماء من أكاسيد المنجنيز $M_2O_4/Mn_2O_3/Mn O_2$ والمنجنيز المعدني مثل سماد يوست المنجنيز Jost Mn fertilizers الذي يحتوي ٥٪ زنك ونحاس إضافة للمنجنيز ومن مركبات المنجنيز الأخرى كربونات المنجنيز وفوسفات المنجنيز ويستخدم أيضاً كسماد بعد معاملة خاصة ، وأسمدة المنجنيز التي لا تذوب في الماء يمكن أن

يستخدمها النبات بعد تحركها (باختزالها في ظروف حامضية) .



أيونات عامل اختزال حامض أكسيد

وتستخدم أكاسيد المنجنيز لتسميد الأرض لزيادة الإحتياطي منه للأراضي خصوصاً الصور سهلة الحركة التي تضاف رشاً لتأثير طويل المدى إذ يمتد مفعولها مثل مانترا Mn Maneltra .

ويوجد المنجنيز أيضاً كمكون ثانوي في فوسفات توماس (خبث المعادن) بنسبة ٢-٤٪ وفي الجير الناتج من الأفران (١-٥٪) ومخاليط المنجنيز يمكن التسميد بها كسماد مخلوط ومنفردا وكسماد متعدد العناصر في صورة كبريتات منجانوز .

التسميد بالمنجنيز :

توجد بعض المشكلات في التسميد بالمنجنيز مثلما هي الحال في التسميد بالحديد لأن نقصه في الأرض لا يرجع عادة لفقرها فيه بل لتثبيتته كإحتياطي بالأرض .

ونقص المنجنيز شائع في الأراضي المتعادلة أو القاعدية التأثير ويحدث كثيراً في صورة واضحة حادة في الأراضي الرملية التي أضيف إليها الجير وفي الأراضي الجيرية في المراعي المنخفضة (مثل مرعى grey speck في الشوفان) ويتزايد حدوثه في حالة الإسراف في إستخدامه وزيادة إضافة كربونات الكالسيوم التي تسبب أكسدة عالية بدلاً من إختزال المنجنيز وعلى الجانب الآخر إضافة الجير الزائد للأرض الحامضية وللتسميد أثر على بناء الأرض وهو أثر ضروري لخفض إضافات المنجنيز .

ولما كان العطش يزيد تثبيت المنجنيز فتسميد الأراضي الفقيرة يوصل إلى نتائج متوسطة فالسماد غالباً إما أن يثبت بسرعة أو يتحرك لمسافة قصيرة فالتسميد الثابت يغذى الإحتياطي وقليل ما يكون مؤثراً في الأراضي الفقيرة لعدة سنوات .

وتحسين الإمداد لمنجنيز الأرض عن طريق زيادة التخصيب واستخدام الأسمدة الأرضية (باستخدام الأميطة) لمنع زيادة الجفاف أو إضافة المواد العضوية المتحللة والتي يؤدي تحليلها إلى ظروف مؤكسدة فينفرد المنجنيز وقد يكون أفضل من التسميد بالمنجنيز وهذه المعاملات وحدها تسمح بتفادي النقص البسيط غير أنه يجب أن يصحبها التسميد بالمنجنيز.

والمقادير التي تستخدم لتسميد الأرض تتراوح بين ١٠ و ٣٠ كجم / هكتار في حالة وجود نقص وبالنسبة للمقادير الأصغر من ذلك التي تضاف لتحقيق زيادة مستمرة (إذا لزم ذلك) فإن إضافته رشاً قد يكفي .

أسمدة الزنك :

تلعب أسمدة الزنك التي تذوب أو التي لا تذوب في الماء دوراً هاماً وخاصة في المناطق الفقيرة في الزنك .

وأبسط الصور هي كبريتات الزنك وهي سماء قابل للذوبان في الماء ويحتوى هذا الملح ذو اللون الأبيض مقادير متفاوتة من الزنك تتوقف على مقدار ماء التبلور ، فيذوب في الماء ليكون محلولاً يحتوى ٣٥٪ على الأكثر ($Zn SO_4$) ويستخدم رشاً على الأوراق لأنه يسبب تأكلها بسهولة لكونه يؤثر حامضياً .

وكبريتات الزنك القاعدية أو معقدات الزنك (المخلوبة) المقارنة بمعقدات الحديد تعتبر أفضل عند رش العنصر على الأوراق .

ومن أهم الأسمدة غير الذائبة من الزنك أكسيد الزنك (Excello) (وهو سماد نحاس) وذوبان أكسيد الزنك قليل في الماء (٢مجم زنك ١ Zn O) في اللتر من الماء المحتوى على ثاني أكسيد الكربون ك أ، ولذا فهو يستخدم رشاً وله تأثير طويل العمر (Maneltra Zn) .

ويحتوى سماد Excello على نسبة ٥٪ زنك ولذا فهو مزيج من سماد الزنك والنحاس ، ويوجد قليل من الزنك فى الأسمدة المعدنية الأخرى ويضاف الزنك كمخلوط إلى هذه الأسمدة فى صورة كبريتات الزنك وتحتوى القمامة ومنتجات الحماة مقادير من الزنك ولذا يمكن إستخدامها كسماد زنكي .

التسميد بالزنك

نقص الزنك (خصوصاً فى الذرة وأشجار الفاكهة) يميز المناطق و الأراضي ذات محتوى عالٍ من كربونات الكلسيوم والتي تجف ، على أي الأحوال فإن نقصاً طفيفاً فى الزنك يمكن أن يكون ذا أهمية فى مناخ أوروبا حيث الإنتاج العالى من الحبوب ، والزنك كعامل محدد أقل أهمية من المنجنيز والنحاس ، ويجب إضافة الزنك لتعويضه فى الأوقات الحرجة حتى يكون موجوداً فى صورة ميسورة فى الأرض فى أوقات الجفاف .

وتحسين أثر هذه الإضافات بإضافة أسمدة نيتروجين حامضية ينصح به فى الأراضي التي ينقصها الزنك ، والتسميد بالزنك بمعدل نحو ١٠٠-٤٠٠جم للهكتار/سنة . وعلى أى حال فالتوازن أقل أهمية (كما فى حالة الحديد والمنجنيز) وعلى الجانب الآخر يجب أن يؤخذ فى الاعتبار من ناحية ما قد يحدث من تسمم فى حالة إضافه كميات كبيرة .

ومعدلات إضافة الزنك للأرض حوالى ١٠-٢٠ جم/هكتار حيث يكون النقص شديداً على أى حال فكميات أقل كثيراً تضاف للتغذية المستمرة إذا كانت

لازمة (تعادل الكمية المستنفذة) وفي حالة النقص البسيط فيكتفى بالتغير ١٠٠ اجم
زنك / ١٠ اجم مسحوق) كما يمكن غمس جذور الخضر فى عجينة من أكسيد
الزنك .

كما أن تسميد الأشجار مباشرة بالزنك المعدني أي ضغط مسمار من الزنك
فى ساق الشجرة طريقة مستخدمة فعصارة الشجرة تحول المعدن إلى ملح ذائب
(ويجب الحرس حتى لا تتسمم الشجرة) .

أسمدة النحاس :

تستخدم أسمدة النحاس فى صورة ذائبة فى الماء أو لا تذوب فيه منذ أزمان
طويلة لتصحيح نقصه .

كبريتات النحاس :

أقدم أسمدة النحاس ويختلف محتواها من النحاس حسب مقدار ماء التبلور
وتذوب فى الماء لتعطى محلولاً يحتوى ١٧٪ على الأكثر ($Cu SO_4$) ويمكن
استخدام كبريتات النحاس بإضافتها للأرض أو رشاً على أوراق النبات وتأثيره
الحامضى الجانبى يمكن أن يسبب تآكلاً لأجهزة الرش فيمكن الرش بمواد أقل
تأثيراً مثل ($greer. Cu$ أو $Gppe calx$ أو بمعقدات مخلوطة) .

وتعمل كبريتات النحاس سريعاً إذا أضيفت للأرض غير أنها يصعب توزيعها
لصغر الكميات المستخدمة ولذا يفضل إضافتها مخلوطة .

أسمدة النحاس :

الجدول التالى يبين أنواع أسمدة النحاس ونسبة النحاس والمغذيات الأخرى
بها.

جدول (٥): أسمدة النحاس ونسبة النحاس والمغذيات الأخرى بها.

العنصر المغذى	أسم السماد	الرمز الكيمائي	نسبة النحاس %	نسبة المغذيات الأخرى
النحاس Cu	- كورينات النحاس الزرقاء	$\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	٢٥	
	- كورينات النحاس (اخضر النحاس)	$\text{Cu SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	٣٦	
	- Excello محبب	$\text{Cu}_2(\text{cl OH})_2$	٤٨	
	- Excello 25% محبب	$\text{Cu}, \text{Cu O}$	٢٧	
	- Urania (Cu fertilizer)	Cu-Silicate	٢٠.٥	Zn ١٥
	- Mantra Cu	$\text{Cu}, \text{Cu O}$	٥	Zn ٥
	- Urania Cu serubzer granulate maneltrec	Cu silicoter		Co ٢.٥ ٥
	- Fxelo-Mg	Cu O	٧١	
	- urania Copper Krierite- ntrogenmagnesion NPK fertilizor	Like Excello	١٠.٧	Mg ١٦ Zn ١
		Kieserte	١٠.٧	Mg ١٦ Zn ١
		Like urania	N+Mg+Cu	٠.٢
		Cu SO_4	٠.١	
		Cu SO_4		

التسميد بالنحاس :

مظاهر نقص النحاس مميزة للأراضي الغدقة منذ أزمان طويلة ، وفي الوقت الحاضر ينتشر نقص النحاس في المناطق عالية الإنتاج حتى في الأراضي المعدنية، وفي بعض الأحيان يكون محدودا لمستوى الإنتاج .

ويظهر نقص النحاس في الأراضي ذات رقم pH مرتفع وخلال فترات الجفاف ولو أن أثر ارتفاع الـ pH على نقص النحاس أقل منه في حالة نقص المجنيز والتسميد بالنحاس يرتبط ببعض المشكلات ، فالتسميد الغزير للاستفادة منه على مدى فترة طويلة عملية ناجحة أو يصحح نقص النحاس بسهولة أكثر من تصحيح نقص المجنيز .

واستنزاف النحاس يبلغ نحو ٣٠ - ١٠٠ جم /هكتار/سنة ولو أن توازنه قليل الأهمية بالنسبة لنقصه وعلى الجانب الآخر يجب أخذ توازنه في الاعتبار وبالنسبة للقيم من النحاس عند إضافة كميات زائدة منه يحدث في إضافته لفحة النباتات أو في صورة أسمدة عضوية فمقدار السماد الذي يضاف ليكون إحتياطي نحو ٥-١٠ كجم/هكتار لتصحيح النقص الشديد ولو أن كميات أقل كثيراً من ذلك مطلوبة للإضافات المستمرة إذا كان ذلك ضرورياً ، وتقريباً كمية تعادل ما يستنزف حتى تأمن أضرار زيادته .

واستخدام أسمدة النحاس مثل استخدام جميع أسمدة العناصر الصغرى يكون بمعدلات منخفضة تتراوح بين ٠,٥ و ٥٪ كل سنة ويضاف رشاً على أوراق النبات .

والنحاس لا يتحرك في الأرض ولذا يجب خلطه جيداً بالطبقة السطحية وتتخلل الصور الذائبة في التربة أسرع خلال السنتمرات العليا بينما الصور قليلة الذوبان من الأسمدة تتخلل التربة أعمق بعد خلطها سطحياً بالأرض .

أسمدة البورون :

كان البوراكس يستخدم كسماد منذ أزمان طويلة ويعود إليه جزء من إمتياز سماد نترات الصور الشبلى الذي استخدم لتسميد بنجر السكر فقد كان السماد مختلطاً إختلاطاً سطحياً بالبوراكس (٠,٥ - ٠,١) والبوراكس ملح من أملاح البورون التي تذوب في الماء وهو أبيض اللون ويمكن إضافته منفرداً إلى الأرض أو يرش على الأوراق ، وبالنسبة لتوزيعه الجيد فهو يستخدم بعد خلطه مع أسمدة أخرى مثل الفوسفات كأسمدة مركبة ويذوب البوراكس في الماء مكوناً محلولاً يحتوى ٢,٦٪ على الأكثر ناتجاً عن ص_٢ ب أ، (Na₂ B₄ O₇) .

وحامض البوريك مسحوق أبيض بللورى يستخدم أيضاً كسماد بورون يضاف رشا على أوراق النبات ويفيد لكونه شديد الذوبان كمحلول حتى تركيز ٥% وعلى الجانب الآخر حامض البوريك سام نسبياً (والجرعة القليلة منه للإنسان حوالي ٨ جم) ويمكن استخدامه كإضافات فى المحاليل المغذية .

وأسمدة البورون التي لا تذوب أو قليلة الذوبان فى الماء التي يمكن تحريكها فى الأرض أيضاً ذات أهمية لأن إضافتها لا خطر منها من ناحية تسميمها للنباتات التي تحتاج إلى مقادير صغيرة من البورون ولو أنها قليلة ضعيفة التأثير فى بدايتها والمواد المستخدمة خصوصاً فى الولايات المتحدة الأمريكية هى معادن البورون مثل Colemanite والسلت سليكات البورون المفتتة (زجاج مكسر دقيقاً يحتوى البورون) وللكولمانايت دور كمؤثر طويل المدى Slow-acting ولا يحرق الأوراق .

والأسمدة العضوية المحتوية على البورون (١٠٠ جزء/مليون) مثل القمامة والكمبوزت المحتوية على رماد كثير يعتبر أيضاً مصدراً للتسميد بالبورون ولو أن استخدامها يعتبر مخاطرة بزيادة الإضافة من البورون .

التسميد بالبورون :

يحدث نقص البورون بشكل حاد خلال الفترات الجافة فى الأراضي الخفيفة القوام ذات رقم pH مرتفع ، نتيجة إضافة كربونات الكالسيوم ولا نعرف كثيراً عن النقص المتأخر فى حالة الإنتاج العالي ، على أي حال قد يكون للبورون دور كعامل محدد فى حالة الإنتاج العالي من ألب rape . ومشكلة التسميد بالبورون الرئيسية هى الاحتياجات المختلفة للحاصلات فبعض الحاصلات ذات الاحتياج العالي منه يتبعها فى الدورة الزراعية حاصلات تحتاج إلى مقادير صغيرة منه كما أن الأخيرة قد تكون ذات حساسية عالية للزيادة من البورون .

والمجموعات الأتية من الحاصلات ذات إحتياجات مختلفة :

- نباتات تحتاج إلى معدلات عالية من البورون مثل البنجر واللفت والقرنبيط وأل Rape والبقول .
- نباتات تحتاج إلى كميات نَقَل ٦-٨ مرات عن السابقة مثل الحبوب والنباتات النجيلية .

وبشكل عام فإضافات زائدة بأسمدة بورون تذوب فى الماء تسبب أضراراً للنباتات المسمدة بها بمقادير كبيرة منه ، مثل بنجر السكر وقد تسبب أيضا تسمماً للقمح والشعير فى العام التالى فالتسميد بالبورون يجعل الأرض قادرة على مد النباتات بمقادير كبيرة منه بل لتحسين إمداد النبات بحاجته منه .

ويستنفذ البورون بمعدل ٥٠ جم/هـ/سنة فى حالة النباتات ذات الإحتياجات المنخفضة منه وبمعدل ٥٠٠ جم /هـ/سنة فى حالة النباتات ذات الإحتياجات العالية منه ويمكن القول أن النباتات ذات الإحتياجات العالية من البورون هى التى تسمد به عند الحاجة إليه بمعدلات ٢ - ٣ كجم/هـ من البورون ومعدل ٤ مجم أو أكثر تعتبر مخاطرة بالنسبة للمحصول التالى خصوصا فى الأراضى الحامضية وعلى العكس من العناصر الصغرى الأخرى فالإضافات المستمرة فى حدود المقدار المستندف .

ومعدل إستخدام أسمدة البورون تختلف بين ٢ و ٢,٤٪ وإضافات البورون لأسمدة أخرى مثل الفوسفات والأسمدة المركبة لا أهمية لها بالرغم من أن الأسمدة الذائبة فى الماء تسمح بتأثير مؤكد .

وأسمدة البورون الذائبة تتحول فى الأرض إلى صور من البورون الموجود بالأرض (بورات الكالسيوم) بسرعة مختلفة ويسرع فى حالة الظروف القاعدية

وهى تتحول إلى ثابتة/مثبتة جزئياً والتحول فى الصورة المثبتة هو سبب أن التسم لا ينتشر كثيراً وهذا أيضاً يفسر لماذا يبطء استخدامه فى الأرضي الفقيرة فيصبح إعادة التسميد ضرورياً وهو يستخدم أيضاً رشاً على الأوراق .

أسمدة الموليبدنيوم :

تضاف أسمدة الموليبدنيوم بكميات صغيرة فقط ولو أنها تؤدي دوراً هاماً تحت ظروف معينة للإنتاج .

جدول (٦): أنواع أسمدة الموليبدنيوم ونسبة ماتحتويه منه

النسبة مو %	الرمز الكيميائي	السماذ
٤٠	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	مولبيدات الصوديوم
٥٤	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	مولبيدات الأمونيوم
٦٦	MoO_3	ثالث أكسيد الموليبدنيوم
٤٨	CaMoO_4	مولبيدات الكالسيوم

والأسمدة الأكثر أهمية هى مولبيدات الصوديوم وموليبيدات الأمونيوم التي تحتوى على الموليبدنيوم فى صورة قابلة للإستفادة مباشرة وهى تلائم الإستخدام بإضافتها للأرض أو برشها على أوراق النبات أو فى معاملة البذور مع مواد لاصقة .

والكميات التي تحتاج النباتات إليها منه صغيرة عندما تضاف للأرض ولذا تخلط مع أسمدة أخرى ليمن توزيعه توزيعاً جيداً ، ولذا فالموليبدنيوم تضاف مع السوبرفوسفات .

وأسمدة الموليبدنيوم الذاتية فى الماء قد تكون مركبات موليبدنيوم قابلة للتحويل إلى مولبيدات ذائبة مثل مولبيدات الكالسيوم أو أكسيد الموليبدنيوم وهذه الأسمدة تؤثر ببطء ولكنها حتى الوقت الحاضر لا أهمية لها .

التسميد بالموليبدنيوم :

الفقر في الموليبدنيوم من خصائص الأراضي الحامضية الغنية في الحديد والتي تسمد النباتات فيها بالنترات وذات سعة منخفضة لإمتصاص الموليبدنيوم ويعتبر القرنيبط حساساً للموليبدنيوم ونقصه يعتبر مؤقتاً في أطوار حرجة ويمكن تجنبها بالإضافة الصحيحة إلى البذور أو النباتات الصغيرة (الشتلات) في المراقدة وإستفاد الموليبدنيوم ضئيل من ٥ - ٢٠ جم/هـ/سنة ، ومقدار السماد الذي يضاف حوالي ٠,٥ كجم/هـ عندما يكون النقص ضئيلاً ويجب مضاعفة هذه الكمية في المواقع شديدة النقص والتي تثبت الموليبدنيوم بشدة (٢ كجم/هـ) وتسميد المشتل (في حالة القرنيبط) يحتاج إلى ٠,٥ جم Mo/م^٢ من الموقت ٢,١ جم لكل م^٢ من أرض المشتل ليمد النباتات بكميات كافية في أول حياتها .

والنقص الضئيل في الحبوب في المناطق الاستوائية يمكن تصحيحه بنقع الحبوب لمدة ٨ ساعات في محلول ٠,٥ ٪ موليبدات صوديوم كما يمكن رشه على الأوراق ويمكن تصحيح النقص أيضاً بوسائل غير مباشرة وذلك بتحسين يسر الموليبدنيوم الأرضي بإضافة كربونات الكلسيوم أو بالصرف الجيد أو بعزيق الأرض لتهويتها فمركبات الموليبدنيوم يتحسن يسرها في ظروف الأكسدة العالية .

إختبار محتوى الأراضي من العناصر الصغرى الميسورة للنبات * :

أحد أهداف تقدير محتوى الأراضي من الصور الميسورة للنبات من العناصر الصغرى هو معرفة الأراضي التي تحتوى مقادير كافية من العنصر المختبر في صورة ميسورة للنبات ، وأن الأرض المختبرة يمكنها - أو لا يمكنها أن تمد

* يمكن الاطلاع على مزيد من البيانات عن هذا الموضوع في كتابنا " خصوبة الأراضي والتسميد " الناشر دار المطبوعات الجديدة - الطبعة الثالثة أو في كتابنا الأسمدة والتسميد-الناشر منشأة المعارف.

النبات النامي فيها بمقدار كاف من العناصر الصغرى وينعكس ذلك على الحيوانات التي تتغذى على النباتات كما يمكن من هذا التقدير معرفة احتمال إستجابة النبات لإضافة العنصر المختبر .

ويرى براى Bray أن الإختبار الجيد للأرض يجب أن يحقق :

- (أ) أن المحلول المستخلص يجب أن يستخلص كل أو نسبة من الصورة أو الصور الميسورة من العنصر من الأراض مختلفة الخواص .
- (ب) يجب قياس المقدار من العنصر الذي تم إستخلاصه بدقة وسرعة .
- (ج) أن المقدار المستخلص يجب أن يرتبط ارتباطاً موجباً معنوياً مع نمو النبات وإستجابته لإضافات من هذا العنصر ، ويسر العناصر الصغرى فى الأراضى المختلفة مرتبط بمقادير الصور المختلفة من العنصر فى الأراضى المختلفة والتي تكون فى حالة إتزان مع المقدار الموجود فى محلول الأراضى وبمعدل يحدده محتوى هذا المحلول الأراضى ، ونموذجياً فإختبار الأرض يقيس محتوى الجزء الصلب من الأرض الذي يحكم يسر العناصر الصغرى ويوضح أيضاً سرعة تحول الصورة الصلبة إلى المحلول .

طرق إستخلاص الحديد الميسور فى الأرض :

تستخدم عدة طرق لتقويم الحديد الميسور للنبات فى الأراضى مثل محلول خلاص الأمونىوم الأساسى ومحلول EDTA وغيرها من المستخلصات . قام أولسن وكارلسون (Olson and Carlson, 1950) بدراسة إحدى الطرق المستخدمة فقاما باستخلاص الحديد بواسطة محلول أساسى من خلاص الأمونىوم ذى pH ٤,٨ .

وقام برادلى وسمينل (١٩٦٥) باستخدام خلاص الأمونىوم لإستخلاص الحديد وقارنا النتيجة بالاستخلاص بمحلول EDDHA و EDTA وحامض كبريتيك

وبنتائج نمو الأزاليا والتوت البرى قد إتضح أن الحديد المستخلص بواسطة $EDDHA = Na_2C_2H_3O_2$ مرتبط بالنمو غير أنه إتضح أن لرقم pH أهمية يجب عدم إغفالها .

وإستخدم (Johnson & Young, 1968) محلول ٠,٠٠١ أساسى EDDHA فى محلول ٠,١ أساسى من نترات الصوديوم ووجد أن الطريقة يمكن أن تصلح بالنسبة للأراضي الحامضية أو الجيرية لتقدير الحديد الميسور .

وإستخدم (Lindsay & Norvell, 1969) مخلوطاً من DTPA ٠,٠٠٥ أساسى وكلوريد كلسيوم ٠,٠١ جزئ و ٠,١ جزئ ترى ايثانول أمين Triethanol amine مع ضبط رقم pH عند ٧,٣ وإتضح أن الطريقة تصلح لتعريف نقص الحديد فى ٧٧ عينة أرض وأن المدى الحرج كان من ٢,٥-٤,٥ جزء/مليون من الحديد ويتضح مما سبق أن عدداً من المستخلصات على الأقل الخلائ و EDDHA و DTPA قد أوضحت أنها تفيد فى تقويم نقص الحديد .

طرق إستخلاص المنجنيز الميسور فى الأرض :

يرى أدامز (Adams, 1965) أن المنجنيز المدمص (المتبادل) قد يعتبر أفضل تقويم مباشر للمنجنيز الميسور فى الأرض فى رقم pH مرتفع بينما المنجنيز الذائب فى الماء قد يكون الأفضل فى حالة الأراضي ذات pH منخفض .

وإستخدم أندرسون وبوزويل (Anderson & Boswell) المنجنيز الذائب فى الماء فى دراسة لهما على القطن وقد وجد أن المقدار المستخلص بهذه الطريقة يرتبط عكسياً مع الاستجابة لإضافات المنجنيز فارتفع الإنتاج مع إنخفاض المنجنيز عن ٢,٣ جزء/مليون وكانت أعلى زيادة فوق هذا مع نقص المنجنيز عن ١,٠ جزء/مليون .

ووجد جاهاثشول (١٩٦٢) أن المنجنيز سهل الإختزال easily reducible يرتبط مع المحصول الناتج أفضل من المستخلصات نترات المغنيسيوم ولاحظ باحثون آخرون العكس فقد وجد Rich أن المنجنيز المستخلص بخلات الأمونيوم مرتبط مع المنجنيز فى ورق الفول السوداني افضل من المستخلص بطريقة المنجنيز سهل الإختزال وكذا وجد (Browman *et al.*, 1969) أن الإستخلاص بخلات الأمونيوم مع أخذ الـ pH فى الإعتبار طريقة أفضل من الإستخلاص بالهيدروكسينون .

وأستخدم (Hoff and Medersk, 1958) فوسفات الأمونيوم ٣ أساسى و١,٠ أساسى حامض فوسفوريك ووجد أن فوسفات الأمونيوم أفضل قليلا مع مستوى حرج لكل من المحلولين ٢٠ جزء/مليون وقد وضح أن الإستخلاص بحامض الفوسفوريك ١,٠ أساسى أستخلص نحو ٢/١ فقط مما أستخلص بأى من حامض كبريتيك ١,٠ أساسى أو حامض نتريك ١,٠ أساسى .

ووجد (Parloor *et al.*, 1970) أنه باستخدام أحد أصناف الفول Navy bean أن المستوى الحرج هو ١٥ جزء/مليون منجنيز عند إستخلاص الأرض بحامض فوسفوريك ١ أساسى .

وأنتهوا إلى أن المنجنيز المستخلص بحامض الفوسفوريك كان أفضل من المنجنيز سهل الإختزال بالنسبة للمنجنيز الذي إمتصه محصول الـ oats فى أرض معدنية وبأخذ رقم pH فى الإعتبار كانت طريقة الإستخلاص بواسطة خلات الأمونيوم أفضل المستخلصات تبعها الإستخلاص بحامض الفوسفوريك ثم EDTA.

طرق إستخلاص الزنك الميسور فى الأرضي :

أستخدمت عدة مستخلصات لإستخلاص الزنك الميسور فى الأرضي منها :

- ١- حامض كلوردريك ٠.١ أساسى (Tucker and Kurtz, 1955) .
- ٢- خلاات أمونيوم ١ أساسى عند pH ٧ (Ranadive et al., 1964) .
- ٣- EDTA ٠.٠٢ جزئى (Viro, 1955) .
- ٤- Dithizone (Shaw and Dean, 1952) .

وأوضحت دراسات ميانثا (Mithyantha et al., 1971) أن الدايشزونل Dithizonl أعطى نتائج لإستخلاص الزنك ذات إرتباط عالى مع الزنك الذي إمتصته بادرات السورجم. ومدى إستخلاص الزنك باستخدام الدايشزونل كان ١.٨-٤.٧ جزء/مليون وأن الزنك المستخلص بواسطة محلول جزئى من ييروفوسفات الصوديوم ومحلول ٠.٠٢ جزئى EDTA كان مرتبطاً إرتباطاً موجباً مع إمتصاص الزنك بالبادرات .

وأستخلص حامض كلوردريك ٠.١ أساسى كمية أكبر من الزنك غير أنها لم ترتبط مع إمتصاص البادرات . ويستخلص خلاات الأمونيوم كمية صغيرة فقط من الزنك ولم يكن المقدار المستخلص بها مرتبطاً بإمتصاص البادرات .

العوامل التي تؤثر على يسر بعض العناصر الصغرى للنباتات فى الأرض :

أوضحت دراسات متعددة فى مختلف المراكز البحثية أن يسر العناصر الصغرى خصوصاً التي يحتاج إليها النبات حتى يتم دورة حياته يتأثر بعدد من العوامل منها :

- ١- الأملاح .
- ٢- كربونات الكلسيوم .
- ٣- المادة العضوية .
- ٤- الفوسفات .
- ٥- مستوى الرطوبة الأرضية .

من الدراسات التي أجريت فى مصر لتوضيح أثر هذه العوامل على يسر بعض العناصر الصغرى (الحديد والزنك والمنجنيز) الدراسة التي أجريناها (بلبع

والخميسى ١٩٧٧)* مستخدمين عدة عينات من الأراضي مختلفة الخواص .
أخذت العينات من الطبقة السطحية (صفر - ٣٠ كم) من كفر الدوار وزراعة
القاهرة وشمال التحرير (النوبارية) وكانت بعض العينات من حقول مزرعة
بالذرة وأخرى بالطماطم أو القطن وأخرى من أرض بدون زراعة .
جفت العينات فى الهواء وطحنت ونخلت خلال منخل ٢مم ووصفت من
الناحيتين الكيميائية والفيزيائية وقدرت فيها الصور المختلفة للحديد والمنجنيز
والزنك باستخدام Atomic absorption وعملت هذه العينات كما يلى :

١- كلوريد الصوديوم (ص كل Na Cl) : أضيف المحلول إلى عينات الأرض
بالمقادير الآتية : ٢٥ و ٥٠ و ١٠٠ ملليمكافى/١٠٠ جم أرض .

٢- كلوريد الكالسيوم (كا كل Ca Cl₂) : أضيف بنفس المقادير الموضحة فى
كلوريد الصوديوم .

٣- كبريتات الصوديوم (ص ٢ كب أ، SO₄ Na₂) : أضيف المحلول بنفس
المقادير الموضحة فى ص كل .

٤- كربونات الصوديوم (ص ٢ ك أ، Na₂ CO₃) : أضيف بالمقادير الآتية ٦
و ٩ ملليمكافى/١٠٠ جم أرض .

٥- فوسفات الكالسيوم [Ca (H₂ PO₄)₂ - H₂O] : أضيف بالمقادير الآتية
٠,٦ و ١,٢ و ١,٨ مجم فو (أ)/١٠٠ جم أرض .

٦- فوسفات بوتاسيوم (KH₂ PO₄) : أضيف المحلول كمصدر للفوسفور (أ)
لكل عينة بالمقادير ٠,٦ و ١,٢ و ١,٨ مجم أ لكل ١٠٠ جم أرض .

* الخميسى محمد رجب (١٩٧٧) - رسالة ماجستير بإشراف أ.د. عبد المنعم بليغ - كلية الزراعة -
جامعة الإسكندرية .

"A study of the effect of some factors on the soil available forms of iron manganese
and zinc."

٧- **المادة العضوية** : أستخدم تبين البرسيم كمصدر للمادة العضوية فجفت النباتات على درجة ٧٠°م فى الفرن لمدة ٢٤ ساعة ثم طحنت ونخلت فى منخل ١م من الحديد غير القابل للصدأ وأضيفت المادة العضوية بالمعدلات الآتية ١٪ و ٢,٥٪ و ٥٪ ثم رطب عينة الأرض بالماء المقطر حتى السعة الحقلية لكل عينة ثم جفت لمدة ٢١ يوما على درجة ٣٠±١°م وأحتفظت العينة برطوبتها عند السعة الحقلية بإعادة ترطيبها يوميا مع الخلط .

٨- **الترطيب حتى السعة التشبعية** : رطب العينة بالماء المقطر حتى نسبة السعة التشبعية ثم جفت ٢١ يوما فى مجفف على درجة ٣٠±١°م مع الترطيب يوميا للحفاظ على نسبة الرطوبة .

٩- **كربونات الكالسيوم (Ca CO₃)** : أضيفت للعينات رقم ١ و ٢ و ٣ و ٤ فقط بالمعدلات الآتية ٥ و ١٠ و ٢٠ و ٤٠ مجم / ١٠٠جم أرض وخلطت جيدا ثم رطب بالماء المقطر حتى السعة الحقلية لكل عينة ورطب يوميا مع الخلط.

١٠- **كبريتات الحديدوز (Fe SO₄ . 7H₂O)** : أضيف المحلول للعينات كمصدر للحديد Fe بالمقادير الآتية ١٠ و ٢٠ و ٣٠ مجم لكل ١٠٠جم أرض .

١١- **كبريتات المنجنيز (Mn SO₄ H₂O)** : أضيف المحلول لعينات الأرض كمصدر للمنجنيز بالمقادير الآتية ١٠ و ٢٠ و ٣٠ مجم / ١٠٠جم أرض .

١٢- **كبريتات الزنك (Zn SO₄ . 7H₂O)** : أضيف المحلول كمصدر للزنك بالمقادير الآتية ٠,٥ و ١,٠ و ١,٥ مجم / ١٠٠جم أرض ورطب جميع المعاملات بالماء المقطر حتى السعة الحقلية تقريبا ثم جفت بالمجفف لمدة أسبوع على درجة حرارة الغرفة (٢٠±١°م) وأجريت كل معاملة مزدوجة مع الترطيب اليومي والخلط لتوفير التهوية .

وقدر رقم pH فى معلق ٥:١ لكل معاملة قبل وبعد التحضين عوملت العينة رقم ٧ بإضافات حامض كلوردريك HCl لإذابة كربونات الكالسيوم الأرضية للتعرف إلى أثر التحميض على الصور المستخلصة من العناصر الثلاثة ح ، من ، زنك وأستخدمت محاليل نقية من كربونات الحديد وكبريتات المنجنيز وكبريتات الزنك تحتوى ٠,٦ ملليمكافى Fe أو Mn أو ٠,٣٨ ملليمكافى زنك وأضيف إليها محاليل كربونات صوديوم أو فوسفات كالسيوم لمعرفة أثر كل منهما على ذوبان الحديد والمنجنيز والزنك .

استخلص من العينات بالماء (العناصر الذائبة فى الماء) + الصور المتبادلة بخلات الأمونيوم ذى pH ٧ فى حالة الحديد والمنجنيز و pH ٤,٦ فى حالة الزنك وأستخدم محلول خلات الأمونيوم المتعادل pH ٧ المحتوى على ٢ جم من هيدروكربون لكل لتر من الحديد أو المنجنيز و ٠,٠٢٥ جزى من Na_2EDTA (pH ٥) وكانت النسبة بين مقدار الأرض إلى المحلول المستخلص ١٠:١ وهى الطريقة التي اقترحها شيرمان وزملاؤه (١٩٤٢) بينما استخدم Na_2EDTA بالنسبة للمنجنيز التي اقترحها (Hammer & Berger, 1960) .

اقترح إستخلاص الصورة الذائبة + المتبادلة وسهل الإختزال (Sideris and Kraus) واقترح (Olson and Carlson, 1950) ثم (Thorne and Wallace, 1944) و (Asami & Kumade, 1959) . واقترح إستخلاص الذائب فى الماء + المتبادل بالماء Na_2EDTA (Lymon and Dean, 1942) و (Viro, 1955) .

وقدرت الصور المختلفة من الحديد والمنجنيز والزنك باستخدام جهاز Atomic absorption .

ويجب أن نشير إلى أن تأثير محاليل الأملاح يحدث نتيجة :

(أ) أثر رقم pH الخاص بالمحلول والرقم الحامضي يزيد الذوبان والقاعدي يرسب العنصر .

(ب) التبادل الكاتيوني بين الكاتيون المضاف والعنصر المراد تقديره .
(ج) تأثير المحلول على حالة الإذابة أو الترسيب فمحاليل الكلوريد عامل إذابة لمركبات العنصر بينما محاليل الكربونات (وإلى حد ما الكبريتات) عامل ترسيب .

هذا بالإضافة إلى عامل تكون المعقدات الذائبة مع EDTA وإستخلاص الصور سهلة الإختزال من الحديد وهي عادة أكثر من المستخلص بمحلول خلات الأمونيوم كما أن الحديد المستخلص بواسطة EDTA أكبر من صور الحديد الأخرى .

والحديد الذي يرتبط بالمادة العضوية يمكن أن يكون معقداً مع EDTA عند pH ٥ فهذا المستوى من الحموضة يساعد على تحرير الحديد المعقد فالحديد المستخلص يتراوح من ١٠١٠٥ و ١٤٦٧ ميكرو جرام/جم من الأرض الرسوبية أو ١٥ ميكرو جرام /جم في الأرض الجيرية .

التأثير المتبادل للحديد والمنجنيز والزنك

تأثير كبريتات الزنك وكبريتات المنجنيز على حديد الأرض :

إتضح من الدراسة التي قمنا بها أن :

إضافة كبريتات الزنك تقلل تركيز الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم والحديد سهل الإختزال وزاد الحديد المستخلص بواسطة EDTA Na_2 وكان معامل الارتباط بين الزنك المضاف (كبريتات الزنك) وصور الحديد المستخلص المشار إليها - ٠,٩١ و - ٠,٩٥ و + ٠,٨٦ على التوالي بالنسبة للأرض

الرسوبية بينما فى الأرض الجيرية كان معامل الارتباط -٠,٨٧ و -٠,٦٩ و +٠,٩٧ على التوالي ونقص صور الحديد قد يعزى إلى تفاعل الزنك والحديد فى الأرض والتفاعل الذي يؤدي إلى نقص الحديد المستخلص بواسطة خلايا الأمونيوم والحديد سهل الاختزال غير واضح. أما زيادة الحديد بواسطة EDTA مع زيادة كبريتات الزنك فقد تكون نتيجة حلول الزنك محل الحديد المرتبط بالمادة العضوية وبالتالي أصبح الحديد أكثر قابلية للارتباط مع EDTA .

وقد نتج اتجاه مماثل عندما أضيفت كبريتات المنجنيز إلى الأرض الرسوبية وهو أكثر وضوحاً فى حالة الحديد المستخلص بواسطة EDTA والحديد سهل الاختزال فالصورة الأولى قد زادت بينما الأخيرة قد نقصت بإضافات كبريتات المنجنيز .

ولم يتضح هذا الاتجاه بالنسبة لمقدار الحديد المستخلص بواسطة خلايا الأمونيوم وفى حالة الأرض الجيرية نقصت جميع صور الحديد المستخلصة بإضافات كبريتات المنجنيز .

ملخص دراسات عن العناصر الصغرى فى بعض الأراضي المصرية * :

أوضح عبد الجواد محمد فى مقاله عن العناصر الصغرى فى محافظة الفيوم النقاط الآتية :

- ١- الأراضي الرسوبية وهى أما ثقيلة أو خفيفة القوام غير ملحية أو متأثرة بالأملاح أو صودية أو النوعين معاً.
- ٢- الأراضي التى تحتوى على تكوينات جيرية تحتوى على نسبة عالية من كربونات الكالسيوم .

* محمود عبد الجواد محمد فى "نوة أد. محمد بكر أحمد" عن العناصر المغذية الصغرى فى إطار التسعيد المتكامل.

٣- الأراضى التى تحتوى على تكوينات رملية وهى أما فقيرة فى محتواها من كربونات الكلسيوم (تحتوى نحو ١٪ كا ك أ) أو أراضى تحتوى على نسب عالية من كربونات الكلسيوم .

٤- الأراضى المحتوية على تكوينات بحيرية وهى أما أراض بحيرية أو أراض رسوبية بحيرية أو أراضى بحيرية صحراوية .

٥- أراض تحتوى على تكوينات جبسية .

٦- تكوينات طفالية .

وتأثرت إنتاجية أراضى الفيوم بعوامل أدت إلى إنخفاض إنتاجيتها :

(أ) إرتفاع منسوب مياه بحيرة قارون الذى بدأ وضوحه فى عام ١٩٥٤ ثم عام ١٩٦٨ ولم يتوقف ذلك بعد إنشاء مفيض منخفض وادى الريان عام ١٩٧٣ مما أدى إلى طغيان مياه البحيرة الملحية على الأراضى الزراعية المجاورة وذلك فى شمالي المنخفض وقد قدرت مساحة تلك الأراضى بنحو عشرة آلاف فدان .

(ب) إرتفاع منسوب الماء تحت السطحي فى العديد من مناطق المحافظة مما أدى إلى انخفاض إنتاجية الأرض الزراعية وسوء خواصها وجعل بعض المناطق غير صالحة للأغراض السكنية .

ثم أورد عبد الجواد بيانا باتجاهات ونتائج البحوث التى أجريت على الأراضى المصرية فى مجال المغذيات الصغرى .
أكدت نتائج معظم البحوث والدراسات التى شملت تحليل آلاف من عينات الأراضى وأنسجة النبات ما يلى :

- أراضى وادى النيل والدلتا فى أغلب المحافظات التى كانت تحتوى من عناصر المغذيات الصغرى الميسورة للنبات قد بدأت تعاني نقصا فى قدرتها على

إمداد الحاصلات بما تحتاجه منها فى السنوات الأخيرة وذلك لعدم الإضافة السنوية والزراعة الكثيفة مع الإسراف فى ماء الري وعدم الاهتمام بإضافة الأسمدة العضوية .

- بالنسبة لقاعدية الأراضى المصرية بشكل عام مما يؤدى إلى تحول هذه العناصر إلى صور غير ميسورة للنبات .

- التوسع الزراعى فى المناطق الصحراوية المجاورة للدلتا والوادي وهى مناطق غنية بكاربونات الكالسيوم فهذه المناطق تعاني نقص العناصر المغذية الصغرى.

وأشار عبد الجواد إلى أنه من البحوث التطبيقية التى أجريت لدراسة تأثير الرش بمركبات من العناصر المغذية الصغرى أن الدراسات فى محافظة الفيوم قد أوضحت أن طريقة داي إيثيلين ترى أمين تينا اسيتك أسيد (DTPA) طريقة مناسبة وتصلح لإستخلاص وتقويم حالة عناصر الحديد والمنجنيز والزنك والنحاس فى أراضى الفيوم وقد أمكن تحديد حالة كل عنصر فى أراضى المحافظة كما يلي:

- الأراضى الرسوبية ومعظمها أراض دقيقة القوام أمكن الاستنتاج من مستوى عنصر الزنك فى جميع المواقع التى درست فى مراكز المحافظة الخمسة أن هذا العنصر يتواجد فى جميع المواقع بمقادير أقل من الحد الكافى للنبات .

- تبين وجود عنصر النحاس بمستوى أقل من الحد الكافى للنبات فى نحو نصف العينات المحتجزة (٥١%) موزعة على مراكز المحافظة بالرغم من جوده بتركيزات ميسرة عالية فى جميع الأراضى .

- أتضح أن ٢٥% من الأراضى الرسوبية التى شملتها الدراسة أن المنجنيز والحديد يتركزان فى أراضى مركز طامية ولو أن أراضى المنطقة تعتبر ناقصة فى محتواها من المنجنيز الميسور للنبات ، وأشار عبد الجواد إلى أن نتائج دراسات الجهاز التنفيذى لمشروعات تحسين الأراضى بأن محتوى

أراضى الأرز بالمحافظة تحتوى تركيزات بين المتوسطة والجيدة من المنجنيز بعكس الحديد فقد أوضحت الدراسات نقصه فى ٨٪ من الأراضى الرسوبية .

- أتضح لعبد الجواد أن الزنك ينقص فى الأراضى الرملية بصفة عامة ومستوى الحديد فى هذه الأراضى بين النقص والكفاية .

أما فى التربة الجيرية فنقص الحديد هو الغالب وفى الأراضى الجيرية الملحية كانت تركيزات الحديد الميسور عالية وينصح بتقديره بعد غسيل هذه الأراضى من أملاحها.

- أتضح أن إحتياجات المحاصيل من هذه العناصر تختلف من محصول إلى آخر فأشجار الكمثرى تظهر عليها أعراض نقص الحديد أكثر من العناصر الأخرى فى جميع أنواع الأراضى أما الموالح فتظهر أعراض نقص الزنك فى معظم الحالات أكثر من أعراض نقص الحديد والمنجنيز .

وأشار عبد الجواد إلى دراسات مشتركة مع جامعة أبردين Aberdeen بالمملكة المتحدة بأن هذه الدراسات قد اهتمت بتحديد محتوى كل من التكوينات والمجموعات المختلفة من حبيبات التربة ومكوناتها فى محاولة لتحديد توزيع كل عنصر فى مجاميع وتكوينات التربة المختلفة فى أراضى الفيوم وكذا لتعديل بعض طرق فصل الصور المختلفة لكل عنصر من العناصر الأربعة وقد أتضح من هذه الدراسة المشتركة الآتى :

- يجب إجراء المزيد من الدراسات لمتابعة مستوى عنصر الكاديوم فى الأرض ومياه الرى فى المحافظة إذ أكدت الدراسات احتواء الأراضى والنباتات على قيم عالية ٢,١٦ مجم/كجم بالمقارنة مع الأرقام العالمية (٠,٥ مجم/كجم تربة) كما أن نبات الشعير يحتوى من الكاديوم وخاصة النامي فى الأراضى البحرية والأراضى الرسوبية على تركيزات عالية أيضا .

- أتضح أن للمادة العضوية أهمية كبيرة كمصدر لجميع عناصر المغذيات الكاتيونية وخاصة النحاس والحديد والمنجنيز .
- أوضح أن الطفلة المأخوذة من منطقة كوم أوшим وخاصة من الطبقة السطحية كانت تحتوى تركيزات عالية جداً من الزنك الكلى والميسور فكان متوسط محتواها من الزنك ٤,٥٩مجم/كجم تربة وهو أكبر من ستة أضعاف ما وجد بالأراضى النهرية الرسوبية مما يشير إلى زيادة الزنك وينصح باستخدام هذه الطفلة لمعالجة نقص الزنك فى بعض الأراضى . وقد ظهرت أعراض نقصه على نباتات الشعير إذ احتوت على تركيزات شديدة الإختفاض منه بالمقارنة مع الحد الحرج لهذا العنصر فى الشعير .
- اقترح تعديل طريقة استخلاص الجزء من عناصر المغذيات الصغرى الكاتيونية المرتبطة بكاربونات الكالسيوم حتى تناسب الأراضى الجيرية التى تحتوى ٣٢٪ ك ك أ . إذ كانت الطريقة الموصى بها (Tessier, 1969) تعتمد على الإستخلاص بمحلول خلات الصوديوم مع ضبط ألك pH عند ٥ مع رج التربة لمدة خمسة ساعات ويؤخذ على هذه الطريقة بالنسبة لأراضى مصر أن الكالسيوم يزداد ذوبانه من الكالسايت والدولومايت فتتفاعل مع أنيون الخلات وتكون خلات كالسيوم مما يقلل ذوبان كاربونات الكالسيوم كما أنها ترفع رقم pH عن ٥ مما يؤدي إلى بطء وتوقف التفاعل مع الكاربونات وبالتالي يزداد الزمن اللازم للوصول إلى حالة الأتزان .
- تحتوى أراضى الفيوم على تركيزات من النحاس الميسر أعلى بكثير من القيم المسموح بوجودها عالمياً وكذا إحتواء الشعير النامي فى طمية والجعافرة على تركيزات تفوق أو تصل إلى الحد المسموح به داخل أنسجة النبات .

الباب الثالث

العناصر الثقيلة وتلوث البيئة

◇ الرصاص ملوث أساسي

◇ التلوث بالكاديوم

◇ التلوث بالسيلينيوم

الباب الثالث

العناصر الثقيلة وتلوث البيئة

تنتشر مركبات العناصر فى البيئة كمعادن بالأراضي والبحيرات والأنهار والبحار والمحيطات ورواسبها وهى تتواجد كنتيجة لعمليات طبيعية أو نتيجة للنشاط البشرى .

وهى عموماً تتواجد بتركيزات صغيرة وغالباً فى صورة خاملة وتُعرف العناصر الشحيحة أو الدقيقة أو الصغرى بأنها العناصر التى تتواجد بتركيزات تقل عن ٤٠٠ جزء/مليون وهى فى نفس الوقت مغذيات ضرورية لكثير من الأحياء وتكون قسماً من جزيئات مجموعة كبيرة من الأنزيمات كما أنها فى المعلن الطبيعية فهذه العناصر تتواجد فى صور غير قابلة للذوبان لا تضر أياً من الأحياء فإن نواتجها الذائبة فى الماء عادة سامة وبعضها شديد السمية .

والعناصر التى تكون مركبات سامة توصف عادة بأنها عناصر ثقيلة (Cook, 1976) فالعنصر الثقيل هو العنصر ذو كثافة تزيد عن ٥ ، وهذا التعريف يمكن أن يشمل الحديد وهو عنصر لا يوصف بأنه سام كما أن هذا التعريف يخرج عنصر البريليوم ذو الكثافة ١,٨٣ بينما أوكسيده كمسحوق شديد السمية ويمنع إلتام الجروح كما أن العمل فى الصناعات المتصلة به وصناعة سبائك قد يؤدى إلى أمراض صدرية وما يسمى بمرض البريليلوز bryliosis و مرض مستعصى لا يصيب العاملين فى صناعته فقط بل السكان الذين يقطنون فى جوار هذه المصانع المعرضين للهواء الملوث بالبريلوم وفى نفس الوقت زادت إستخدامات البريليوم زيادة كبيرة فى العصر الحالى وخصوصاً فى صناعات

الطاقة النووية وتُعتبر صناعاته خطراً على الصحة في المناطق المجاورة بها ويستلزم أن يحتاط من أكل إليهم مراقبتها وينتج عنها سرطان الرئة والعظام في حيوانات المعامل .

يبرز الرصاص والزنبق في مقدمة العناصر الثقيلة التي تلوث البيئة وتحظى بموقع المقدمة في النظم العالمية لرصد البيئة وكذا العناصر المشعة مثل سترونيوم ٩٠ فتلوث البيئة الناتج عن التفجيرات الذرية في الجو سبب كثيراً من المخاوف في السنوات التي تلت الحرب العالمية الثانية .

ويتساقط السترونيوم المشع على الأرض مع المطر وتآكل الأبقار المراعى التي تساقط عليها وينتج أخطاره من حقيقة تشابهه من النواحي الكيميائية مع الكالسيوم فيمتص في الجسم ويساهم في تكوين العظام وبالنسبة إلى أن نصف عمره ٢٨ سنة فإن إشعاعه يعتبر خطراً هاماً ، على أى حال فالتفجيرات النووية قد قلت كثيراً في السنوات الأخيرة وأنخفض بالتالي تلوث البيئة به ، وقد أوضح مجلس البحوث الزراعية سنة ١٩٧٦ أن تلوث البيئة بالسترونيوم ٩٠ قد أصبح عام ١٩٧٤ نحو ٥/١ ما كان عليه في السنوات السابقة .

وتساقط العناصر المشعة من الجو نتيجة التفجيرات النووية والذي يمكن أن يتراكم في الأرض له أهمية بيئية تشمل عنصر السيزيوم ١٣٧ واليود ١٣١ والبلديوم ١٤٠ واللاتانتوم ١٤٠ والروثينيوم ١٠٦ والسيريوم ١٤٤ .
ومن بين العناصر المشعة تم تعريف الكوريوم Curium والاميريوم americium على أنها ضارة بالبيئة .

وللحيوانات البحرية قدرة على تجميع العناصر الثقيلة ومنها النظائر المشعة وقد نشر أن إستهلاك القواقع البحرية ضار لوجود الزنك ٦٥ في أجسامها كما أن

الأسماك مثل التونة يمكنها أن تجمع الحديد النظير ٥٥ إلى حد أن الإستهلاك الزائد منه يمكن أن يزيد إشعاع الدم . وتزايد استخدام الطاقة النووية فى محطات توليد الطاقة يعتبر مصدراً للإشعاع جدير بالإهتمام ، وأهم نواتج الإشتطار النووي لليورانيوم ٢٣٥ هو البلوتونيوم الذي يعتبر من أشد المواد السامة المعروفة وله نصف عمر طويل جداً ولذا فإشعاعه يظل ملوثاً لآلاف السنين .

وهو ينتج بكميات صغيرة كنتاج ثانوي لوقود اليورانيوم فى المفاعلات الذرية العاملة فى بريطانيا وفى المفاعلات سريعة التوالد التي سوف تستخدم فى تحول نسبة عالية من اليورانيوم إلى بلوتونيوم ثم يستخدم الأخير كوقود للمفاعل .

ويمكن للبلوتونيوم أن ينتج إيروسول الذي إذا انطلق إلى الجو يمكن أن نستشفه ويدخل الرئتين ويستقر فيهما مسبباً سرطان الرئة وتهدد هذه المخاطر من يعملون فى إنتاج الطاقة النووية بصفة خاصة ، ولو أن الحاجة إلى نقل البلوتونيوم من محطة للطاقة إلى أخرى قد يعتبر مخاطرة شديدة للسكان إذا حدثت حادثة خلال النقل والأضرار الصحية الناتجة عن التعرض لمخاطر البلوتونيوم ، ويجب أن تتخذ أشد الإحتياطات لتجنبها وتقدير هذه المخاطر لا يزال أمراً غير متفق عليه فأحد الآراء يقول أن الجزيئات التي تدخل الرئة تعرض الأغشية التي أستقرت فيها لجرعة من الإشعاع أكثر كثيراً من تلك التي تعتبر متوسطة لكل الرئة غير أن هذا مقبول لدى بعض المتحفظين ولو أنه قد أتضح من تجارب على الحيوانات أن البلوتونيوم يمكن أن يتركز بكميات كبيرة فى الحيوانات المنوية غير الناضجة أكثر من أى غشاء آخر وبذا يمثل خطراً وراثياً شديداً ناتجاً عن طفرات الخلايا ، ولو أن الدراسات الحديثة تشير إلى أن عينات من الماء والمواد الحية تم تجميعها من الماء الذي تلوث بشدة بالبلوتونيوم من atolls-Eniwetok-Bikini أوضحت إشعاعاً يزيد ١٠٠ مرة عن المواد المشعة الطبيعية مثل البلوتونيوم ٢١٠ عن

البلوتونيوم ٢٣٩-٢٤٠ الناتج من المعاملات الإشعاعية ومخاطر المواقع المخصصة للتخلص من النفايات المشعة من محطات الطاقة النووية ، أوضحها ما لوحظ أن صرف الروثونيوم ١٠٦ ruthenium 106 ذو تصنف عمر (١ سنة) في البحر عند وندسكيل Windscale in Coimbria (UK) بعد التخلص منه في عمليات معاملة اليورانيوم بنواتج إنشطار اليورانيوم لوحظ أن أحد أعشاب البحر تمتص الرويدنيوم من البحر. ويستخدم نفس عشب البحر في جنوب ويلز So. Wales ويتبع أحد أصناف الطعام المميز laver bread ويوجد كثيرون يستهلكون هذا الخبز المتميز في So. Wales حتى أن الطلب عليه قد فاق غيره من الأغذية المحلية . وبالتالي فكميات من عشب البحر قد صُدرت من مواقع متغيرة منها وندسكيل Windscale ولو أن مستوى الإشعاع منخفض حتى أنه قد يكون خطراً على ما يتناوله الفرد من هذا الخبز ، وهذا يعتبر مثلاً للأخطار غير المرئية التي قد تنتج عن التخلص من النفايات المشعة وبصفة عامة فأخطار المواد المشعة على الصحة أصبحت الآن واضحة ومفهومة ونظم رصدها ومراقبتها والسيطرة عليها أصبحت ممكنة وتعتبر من أكثر الملوثات أماناً .

العناصر الثقيلة غير المشعة :

العناصر الثقيلة غير المشعة واسعة الإنتشار في البيئة وعادة في تراكيزات ضئيلة جداً ولو أن بعض التراكيزات العالية قد تتواجد في بعض المواقع وخاصة في جوار المصانع حيث تنتج هذه العناصر أو بعض منتجاتها ، ويوضح الجدول الأتي مستوى إنتاج هذه العناصر .

وتوجد معظم هذه العناصر في مخلفات المنتجات ومياه الصرف وكذا كجزيئات صغيرة في الجو في جوار هذه المصانع ، ويتطاير هذه الجزيئات في

الجو تسقط على الأرض أو الماء وعادة قرب مصدرها ولو أنها في بعض الأحيان بعد أن يكون قد تم نقلها مسافات ذات أهمية بالرياح والتيارات الجوية ، وأغلب ماء الصرف الصناعة يجد طريقه جزئياً خلال الصرف الصحي إلى الأنهار والينابيع ونهائياً إلى البحر وفي طريقها قد تترسب في بعض الرواسب أو المياه الجوفية أو المحيطات فقد إتضح على سبيل المثال (Cook, 1976) أن قاع بعض فيوردات الترويج يحتوى تركيزات هامة من الفضة والباريوم والبزموت والكاديوم والنحاس والرصاص والانتيمون والصفيح والزنك وكان تركيز الزنك والرصاص نحو ١٠٪ بالوزن في بعض الرواسب وتركيز العناصر في الرواسب في القاع يتناقص بالإتجاه جنوباً وشمالاً من منطقة تجاور مصدر مخلفات صناعية .

جدول (٧): يوضح مستوى إنتاج العناصر الثقيلة

العنصر	الإنتاج العالمي ١٩٦٩ ألف طن
الزئبق	٩,٥
الكاديوم	٣,٢
الزرنخ	٢٩
الزنك	٥,١
الكروم	١,٨
النحاس	٥,٨
الفناديوم	٩,٥

المصدر : (Cook, 1976) .

وفي دراسة أخرى عن تلوث البحار بالعناصر الثقيلة أتضح أنه يوجد من هذه الدراسات الكثير ، أوضح باحثون في عام (١٩٧٢) أنهم قاموا بفحص توزيع

العناصر الثقيلة فى المياه الشاطئية المجاورة للشاطئ الجنوبى لقناة بريستول فى المملكة المتحدة (UK) وقد وضح أن هذه المياه تحتوى مقادير عالية غير عادية من الزنك والكاديوم والرصاص وقد إنتقل التلوث إلى أعشاب البحر والحيوانات البحرية التى تعيش فى هذا الشاطئ وقد وجدت فى بعض الأحيان تركيزات عالية وهذه الأحياء خصوصاً فى dogwhelل وقد وجدت أعلى التركيزات فى الماء أو فى الأحياء قرب أفريمارت Avrmarth وقد تناقصت بانتظام بالإتجاه نحو البحر المفتوح ، وقد لوحظ أن التلوث قد وصل إلى ميناء هارتلافير Hartlavar أى نحو ٩٠ ميلاً تقريباً وقد لوحظت تركيزات عالية مماثلة أوضحها مجموعة أخرى من الباحثين .

وقد أصبحت أغلب الدول الصناعية متنبهة للحاجة إلى حماية البيئة من هذا النوع من التلوث وأتخذت خطوات سواء بالقوانين للرقابة على الصرف الصناعى لمنع تلوث الأنهار والينابيع بالكيمائيات بما فى ذلك العناصر الثقيلة التى قد تتلف البيئة والأحياء وقد تضر أيضاً بصحة البشر ففي المملكة المتحدة على سبيل المثال صدرت التشريعات وأمتدت إلى قانون التلوث عام ١٩٧٤ وهذه تشكل حماية شاملة وسوف تطبق على فترات عندما يمكن تدبير الإعتمادات المالية وقد عقدت معاهدات لحماية المياه المشتركة مع أكثر من دولة .

وقد نتج عن ذلك أن صرف مخلفات الصناعة فى الأنهار والينابيع قد إنخفض كثيراً ويمكن أن يقال أن أى أخطار من التسمم محدودة حول المصنع أو المناطق المجاورة له مباشرة ولو أن الحالة ليست بهذا الشكل تماماً . وقد أصبح معروفا الآن أن بعض الكائنات الصغرى ذات قدرة على إمتصاص العناصر الثقيلة والملوثات الأخرى من الماء الذى تعيش فيه وقد أتضح عام ١٩٧٢ أن الصرف من العمليات المعدنية على جانبي سفيرن Severn قد أدت إلى تركيز الكاديوم

والزنك فى Shell Fish حتى أصبح تركيزها أعلى ٥٠٠ مرة من الموجود طبيعياً ويذكر بعض الباحثين أن القواقع يمكنها أن تركز هذه العناصر (الكاديوم والزنك) أكثر من ١٠٠ ألف مرة والزنك والكاديوم وبعض العناصر الأخرى مثل الزئبق والرصاص تتواجد طبيعياً فى مياه البحار قادرة على تركيز العناصر من البيئة التى تعيش فيها ويصدق ذلك على قواقع divalvemollusco ولا تعرف أثر هذه المستويات العالية على الحيوانات البحرية التى تتغذى على الكائنات الدنيا، وكذا ما هو أثر هذه الملوثات التى فى رواسب المحيطات على البلانكتونات فى المياه المجاورة وثمة العديد من التساؤلات المماثلة التى تشغل الباحثين فى الأحياء البحرية .

والتلوث بالعناصر الثقيلة فى الأرض يمكن أن يتسبب فى تدخلات فى حياة النبات ، ليس بالأثر المباشر على النباتات مثل التدخل فى العمليات الطبيعية فى تحلل الحيوانات والمواد النباتية فالتحول إلى نترات يتوقف وبدا فإن النيتروجين الميسور للنبات يتأخر وقد أتضح أن التلوث بالعناصر الثقيلة وعلى الأقل بالنحاس يعتبر عاملاً محدداً لمعدل معدنه النيتروجين فى الغابات الحامضية ومقادير قليلة من الملوث كافية لخفض الإمداد بالنيتروجين الميسور للنبات وتركيزات من الزنك والنحاس يقل ثلاث مرات عن التركيز الأساسى background العادى التى كانت كافية لحدوث خفض ذى أهمية فى تحول نترات النيتروجين فى إتحلل المادة العضوية.

تعيش دودة الأرض فى تلاحق تام مع الأرض وتعتبر دليلاً حساساً على تلوث الأرض ، ويمكنها أن تمتص العناصر مثل الرصاص والنيكل والزنك والكاديوم وكذا (DDT) من المخلفات التى تلوث الأنسجة من الطرق المجاورة ، وإتضح أن تركيز العناصر فى الأرض وفى الديدان يتناقص بزيادة المسافة من

الطريق ومن دراسات لبعض الباحثين الأمريكيين على ديدان الأرض فى عمق البوصة العليا من سطح الأرض قرب طريق high way كان أعلى تركيز للرصاص نحو ٣٣٠ جزء/مليون فى الأنسجة المجففة للدودة وهو ما يزيد ٢٠ مرة عما يوجد فى الديدان فى الأرض غير الملوثة فى محمية للأحياء البرية ، وهذا المستوى من التلوث يمكن أن يؤدى إلى تراكم العنصر فى الطيور والثدييات الصغيرة التي تتغذى على الديدان ويتصاعد الرصاص والنيكل فى عوادم السيارات ويعتقد أن الكاديوم والزنك نتج من احتكاك العجلات مع الطريق .

وقد أعدت خرائط توضح الفروق بين مناطق التساقط الجوى من العناصر الثقيلة فى اسكاندينافيا من إستخدام الحقيقة أن العناصر تدمص بواسطة الـ mosses وهذا الإدمصاص بالموس وهو بدون جذور حقيقية يشكل أساس طريقة حساسة لتحليل فمن العناصر التي درست فى اسكاندينافيا الرصاص والكاديوم والزنك والكروم والنحاس والنيكل والزنك والحديد ، وقدرت أقل الكميات المسجلة فى شمال النرويج وأعلى الكميات فى المناطق الأكثر تصنيفاً فى الجنوب غرب السويد وأبعد المناطق جنوباً فى النرويج كان أعلى الفروق من المناطق الأخرى بالنسبة للرصاص والكاديوم .

وقد أوضح الباحثون الكثيرون أن إنطلاق أكسيد الزرنيخوز arsinsols فى الجو فى مناطق خامات بيرايث الزرنيخ arseno pyrite خلال عمليات إستخراج الذهب وما يتلوها من ترسيب فى الأرض يؤدى إلى إبطاء نمو أشجار wlate pruce فالزرنيخ هو السلاح التقليدي للتسمم العادى خصوصاً فى الرملات الخالية فهو تراكمي يمنع تكون Scephyahy فى الأتريعات .

ويعتقد أيضاً أنه المسئول عن حالات سرطان الجلد فى الإنسان ، والشائع فى البيئة أنه يتواجد عادة بتركيزات صغيرة ولذا فهو لا يعتبر ملوثاً للبيئة إلا فى حالات محدودة .

والتلوث بالعناصر الثقيلة يتركز فى العناصر الثلاثة وهى الكاديوم والرصاص والزنبق .

الرصاص ملوث أساسى

الرصاص :

يرى أوبيرونيثا (١٩٧٧) أن الرصاص موجود فى جميع صخور القشرة الأرضية بالمقادير الآتية :

- ١- البازلت والجابرو - ٨ جزء/مليون .
- ٢- الصخور الحامضية مثل الجرانيت والرايولايت - ٢٠ جزء/مليون .
- ٣- الصخور المتوسطة مثل الدايورائيت والانديزايت - والصخور المتحولة مثل الشيت وبعض الصخور الرسوبية مثل الطين ١٥-٢٠ جزء/مليون .

ويحتوى اللايمستون والصخر الرملى Sandstone نحو ٧-١٠ جزء/مليون ومتوسط تركيز الرصاص فى المحتوى الأرضى lithosphere نحو ١٦ جزء/مليون (Twehian and Wedepoh, 1979) .

وتركيز الرصاص فى الأرض كثيراً ما يكون أعلى منه فى الصخور التى نتجت الأرضى منها فالتركيز الذى وجد فى بعض أنواع Types من الأرضى كان ١٢-٢٥ جزء/مليون (Aabert & Pinta, 1977) ووجد الرشيدى وزملاءه أن الرصاص الكلى فى ٧١ عينة من الأرضى ترواح بين ٢٥ و ١٠٠ جزء/مليون فى ١٤ عينة من الأرضى القاعدية فى دلتا النيل ووجد عبد الشكور (١٩٨٢) أن متوسط تركيز الرصاص فى الأرضى المزروعة فى مصر السفلى بعيداً عن مصادر التلوث كان بين ٩-٢١ جزء/مليون بمتوسط قدرة ١٤,٩ جزء/مليون وفى أراضى منطقة بهتيم وجد عبد الحليم (١٩٨٤) أن تركيز الرصاص كان

١٥مجم/كجم بينما كان فى مستطرد ٢٠٠٠٦ - ٦٤,٠٣ جزء/مليون ووجد بغدادى وسيبولا (1984) Sippola أن الرصاص الكلى فى أراضى مصر الرسوبية كان ١٢,٨ جزء/مليون ووجد السكرى (١٩٨٥) أن الرصاص الكلى فى أراضى مختارة من الإسماعيلية وسيناء كان ٢٠ - ٢٦٠ جزء/مليون وزادت على هذه القيم فى أراضى من القنطرة وسانت كاترين .

الأراضي الملوثة :

وجد (Singer and Hanson, 1969) أن الأراضي المجاورة للطرق السريعة فى منسوتا (USA) كان بها تراكمات من الرصاص من ١٢٨-٧٠٠ جزء/مليون وأرجع تركيز الرصاص إلى حركة السيارات على الطرق السريعة .

وجد (Negatoma and Surts, 1979) أن متوسط المحتوى من الرصاص فى أراضى الرماد البركاني فى شرفات النهر فى ناجا زاكى كان ١٣,٢ جزء/مليون، وأشار (Nalovic and Penta, 1979) أن مجموع الرصاص فى الأراضي الحمراء Ferralletic و Ferruginous الإستوائية والأراضي البنية كانت ٤,٤ - ٧,٤ و ١٩ - ١٣٢ و ٩,٥ - ٢٨ جزء/مليون على التوالي .

وجد (Mills Zwarich, 1975) أن محتوى الرصاص بالمناطق الريفية فى Winnpo, بكندا ومانيتوبا كانت بين ٧ - ٢٣ جزء/مليون على التوالي .

وجد (Wilkins, 1978) أن الطبقة السطحية من الأرض تحتوى ١-٣٥ جزء/مليون ومتوسط ٣٩ جزء/مليون بينما متوسط الطبقة تحت السطحية صفر - ١٧٢ جزء/مليون ومتوسط ٢٢ جزء/مليون .

ويرى Milberg وزملاؤه أن تراكمت الرصاص فى الأرض على قطاع الولايات الوسطى من الشمال إلى الجنوب على طول طريق رقم ٩٥ عند بلتسفيل - ميريلاند (USA) تمت رقبته على طول العام من ١٩٧١-١٩٧٧ ووجدوا أن تزايد إستخدام البنزين المحتوى على رصاص وأن نحو ٩٥ - ٩٨% وجد فى مدى ٨ - ٢٥ م من الطريق السريع ، ففي هذه المنطقة كان معدل تراكم الرصاص من ٠,٨٥ - ٠,١٦ ميكروجرام /جم أرض لكل ١٠ مليون السيارة التى تستخدم الوقود (المرصص) ومعدل التراكم على بعد ٨ م من الطريق السريع كان $1,04 \pm 0,26$ ميكرو جرام رصاص لكل مليون سيارة غربى أو فى مهب الرياح و $2,06 \pm 0,74$ ميكروجرام حيث الرياح وأوضح أجراءال وزملاؤه أن الرصاص المنبعث كان أعلى على الجانبين فى الأرض والنبات المواجه لحركة المرور فى يارادا بالهند وتراكمت هامة فى الأرض والنباتات قد وجدت على مسافة ١٠ م من حركة المرور .

وقد وجد يسرى والشريف (١٩٧٧) والسكرى (١٩٧١) أن الرصاص بالأرض قد تراوح بين ٥٨ - ١٩٠ جزء/مليون وقد وجدت الكميات العالية فى الأرض المجاورة لطريق القاهرة - الإسكندرية السريع وأنخفضت هذه التركيزات بزيادة البعد عن الطريق ، وأوضح الملا (Molla, 1980) أن الرصاص الكلى إختلف فى طبقات الأرض السطحية من ٦٦,٠ - ١٨٩,٨ و ٤٩,٥ - ١١٣ و ٤٢٣ - ٥٧,٨ جزء/مليون فى حالات حركة المرور الشديدة والمتوسطة والمنخفضة على التوالي .

كما ذكر (Cook, 1970) أن الرصاص كان دائماً ومازال عاملاً أساسياً فى البيئة وهو موجود بصفة عامة مع الإتمان فى غذائه - بكميات ضئيلة - ويذكر

أن احتياطي الأرض من الرصاص القابل للإستخدام يقدر بمائة مليون طن ، ومن خلال تجوية رواسب هذا العنصر والذي يوجد أساسيا فى صورة كبريتور أو جالينا ، ومن خلال إنبعاثه من البراكين الثائرة يقدر أن نحو ٢١٠ ألف طن من الرصاص يتم إنطلاقها سنوياً فى البيئة وبذا فقبل أن يقوم الإنسان باستخراج الرصاص منذ قرون عديدة سابقة كان الرصاص موجوداً فى الأرض والأنهار والبحيرات والمحيطات وفى الهواء كنتيجة لهذه العمليات الطبيعية . وعلى مر السنوات كان الرصاص ومركباته مستخدماً فى مختلف الأغراض مثل الأوعية واللحام والبطاريات الكهربائية والأصباغ والبويات وفى العصر الحالي يستخدم كإضافة مضادة للدق فى البترول anti Knock وتبلغ إستخداماته بالعالم لهذه الأغراض نحو ٤ ملايين طن يتم تدوير قسم كبير منها ليستخدم مرة أخرى ويحدث إنتشاره فى البيئة من عدة طرق منها الأبخرة والمساحيق المنبعثة من المصانع ومن صرف مخلفات الصناعات ومن إحتراق الفحم والبترول والصرف الصحي ومن أهمها عوادم السيارات ، ومن النباتات من الأرض وبالتالي إلى الحيوانات التي تتغذى عليها ومن أعمال الطلاء فى المباني ومن البشر مما يستخدم من أدوات .

ولما كان الرصاص شديد السمية فليس عجباً أنه يوجد العديد من حوادث التسمم به وبمركباته وقد مات بعض الناس وسبب للبعض الآخر أمراضاً حادة وآخرون تعرضوا لمستويات منخفضة من الرصاص على مدى وقت طويل أدى إلى أمراض مزمنة ولحسن الحظ فالكثير من ذلك يعتبر أحداثاً تاريخية الآن فالأخطار أصبحت معروفة وتتخذ احتياطات شديدة حتى تكون محكمة حتى يمكن تفادى الأخطار على الحياة وللسيطرة على مستوى التعرض للرصاص الذى يتعرض له مجموعات من السكان وكمثال لما حدث فى المملكة المتحدة عام

(١٩٧٣) أنه وضع نظام للحفاظ على الحياة بواسطة مفتشى المصانع وممثلين للعمال فى الصناعات التى تستخدم الرصاص ويوضح النظام مجموعات من التحوطات التى تحمى حياة جميع العاملين وقد حدث تقدم كبير فقد سجل التفتيش وجود ٧٢ حالة تسمم بالرصاص بين العمال الصناعيين فى عام (١٩٧٥) مقابل ١٠٥٨ عام (١٩٠٠) ومن هذه ألد ٧٢ حالة كانت ٦ حالات تعتبر شديدة و ٧ متوسطة .

وآخر تسجيل لحوادث الوفاة فى المصانع من الرصاص كانت فى عام (١٩٥٦) وفى عام (١٩٠٠) كان عدد الوفيات ٣٥ لأن عمال الصناعة معرضون للرصاص سواء مسحوقه أو أبخرته بما فى ذلك العاملين فى إستخراجه من خاماته أو من يستخلصونه من القمامة من الذين يعملون فى مختلف الصناعات التى تستخدم الرصاص مثل صناعة البطاريات والسيارات والسيراميك والزجاج والطلاء وإضافات البترول وصناعة السفن .

وحدث فى الثينوات الأخيرة فى المملكة المتحدة حادثان أساسيين فى صناعات الرصاص أثارا الإنتباه العام فأحدهما قرب بريستول شملت مصنعاً لصهر الرصاص والزنك أدى إلى توقف عدد كبير من العمال نتيجة لإرتفاع ضغط الدم الناتج عن قلق العمال وقد قامت إتحاداتهم بإحداثهم بتغيرات وتحسينات للسيطرة على أبخرة حرق الرصاص وفى نفس الوقت عينت الحكومة لجنة لتقصى الحقائق فى الحالات التى أدت إلى التسمم بالرصاص ، وسجلت إداره التعيين بالمصنع أنه منذ إعادة إفتتاح المصنع فى إبريل عام ١٩٧٢ حتى نهاية العام لم تحدث حادثة تسمم بالرصاص فى المصنع .

والحدث الآخر الذى أثار الرأي العام هو الإهتمام بوجود تلوث شديد بالرصاص قرب مصنع لتقية الرصاص فى لندن ، فى منطقة سكنية ففحصت

الأمهات وأطفالهن صحياً في المنطقة وإتضح وجود إرتفاع فى محتوى الدم من الرصاص بين العائلات المقيمة بجوار المصانع وأجريت دراسات أيضاً عن تركيز الرصاص فى الجو قرب المصانع والرصاص فى الأتربة المجاورة للمصانع ، وقد شملت هذه الدراسات النواحي المحيطة بمصانع الرصاص فى جهات أخرى من بريطانيا ، وقد وضح أن زيادات من الرصاص قد وصلت إلى العائلات فى جوار صناعات الرصاص عن طرق مختلفة منها التراب الذي تحمله الرياح والمساحيق الدقيقة التي تخرجها المصانع حتى بعد ترشيحها والرصاص الذي تحمله ملابس وأحذية العمال ، وفى حالات الأطفال الذين وجد إرتفاع الرصاص فى ملابسهم وجدت علاقة بين إرتفاع الرصاص والمسافة بين مساكنهم وبين المصانع ، وبالنسبة لأطفال المدارس لم توجد علاقة بين إرتفاع الرصاص والمسافة للمصانع ولا مع مستوى الذكاء أو سلوك الأطفال فى المدارس ونتيجة لهذه الدراسات اتُخذت إحتياطات لمنع التلوث لخفض التعرض للرصاص وخطر إختلاط السكان وعائلات العمال .

يستطرد Cook فيذكر " ورغم أن التسمم بالرصاص معروف منذ نحو ٢٠٠٠ سنة فهو مرض خداع يصعب تشخيصه ومن الممكن أن يكون حاداً أو مزمناً " ، فالتسمم المزمن بالرصاص فى الأطفال يعتبر سبباً لتلف المخ والعجز العقلي ومشاكل صعبة فى السلوك وكان سائداً بصفة خاصة بين أطفال الأحياء الفقيرة فى المدن مثل بالتيمور Baltimor والأطفال فى المساكن ذات الطلاء من الرصاص يعضغون طلاء اللعب التي كانت سبباً هاماً للتسمم الحاد والمزمن بالرصاص فى الأطفال وقد ذكر أن أقل من ١٠٠ طفل دخلوا المستشفى فى ويلز بإنجلترا كل عام للشك فى تسممهم بالرصاص ولو أنه قد يوجد حالات أخرى لم تسجل ومن المستحيل أن توضع تشريعات لكل الاحتمالات ففي تقرير حديث أن

ثلاثة من الباحثين في مدينة داخلية أعطوا حقيبة من الحلوى للأطفال ثم قدروا الأتربة التي ترسبت على الحلوى من أصابع الأطفال وقد وجدوا أن مستوى الرصاص على كل قطعة حلوى مقدار هام حتى أن قطعتين منها فقط قد تحملت ما يعتبر المقدار الأعلى المسموح به في اليوم وتحليل للتراب على المنطقة إتضح أن تركيز الرصاص ٩٧٠ جزء/مليون مقارناً بـ ٨٥ جزء/مليون في المناطق المجاورة وبالنسبة للرصاص وقابليته للتشكل بالطرق اللين أستخدم الرصاص منذ أجيال قديمة في صناعات متعددة ومن رأى البعض أن سقوط الحضارة الرومانية يرجع إلى الحقيقة بأن أغنياء هذا المجتمع كانوا يستخدمون أوعية ومواسير من الرصاص للشرب والطهى والرصاص الذي إستهلكوه كان سبباً فى عقمهم وإجهاض نسائهم وإرتفاع نسبة وفيات الأطفال والقصور العقلي المستديم، وحديثاً كان الملك لويس فيليب الفرنسي الذي لجأ من فرنسا هو وعائلته فى عصر الملكة فيكتوريا وسكن فى القصر الملكي فى كليرمونت Claremont قد مرض وسجل أن سكان Claremont كانوا جميعاً يعانون من نوعين مرضيين ثم مرضوا مرضاً حاداً وأوضح تحليل الماء الذى يشربونه أنه يحتوى رصاصاً ذائباً ، وحتى اليوم توجد أخطار مماثلة ولو أنها بصورة أقل وتكثر فى المساكن القديمة ذات السباكة من الرصاص .

ورغم أن جميع الجسم يحتوى بعض الرصاص فإن ٩٠٪ منه يتواجد فى الهيكل العصبى ويحتوى الدم نحو ٤٠ ميكروجرام منه فى كل ١٠٠ جم من الدم وهذه النسبة تعتبر زائدة وسكان المدن تحتوى دمائهم نسباً أعلى من الرصاص من سكان الريف وأكثر الناس تحتوى دماؤهم من ١٠ - ٣٠ ميكروجرام/ ١٠٠ جم من الدم بمتوسط ٢٣ ميكروجرام فى سكان المملكة المتحدة وهو يختلف قليلاً بالنسبة لسكان المناطق الخالية مثل سكان الجبال فى غينيا الجديدة .

وأعراض التسمم بالرصاص هي ٨٠ ميكروجرام/١٠٠ جم دم غير توقف الأنزيمات الذي يمكن أن يحدث في مستويات أقل وشرب الماء من مصادر لا تسبب نسبة من الرصاص فالماء في المصادر الصناعية يحتوي ١-١٠ ميكروجرام/لتر ماء ، وهو رقم أقل كثيراً من الحد المفروض لمحتوى ماء الشرب وهو ٠.٠١ - ٠.١ جم مقارناً بالمتوسط العام من جميع المصادر حيث أن المصدر الرئيسي للإنسان من الرصاص هو طعامه وأوضحت دراسات حديثة أن $\frac{2}{3}$ (ثلثي) المقدار الممتص يومياً يؤخذ من الطعام وحتى في المناطق السكنية التي تنتشر فيها عوادم السيارات فإنه يساهم بمقدار قليل نسبياً مما يتناوله الإنسان من الرصاص .

وأوضح باترسون ومنير (Patterson and Mineer, 1973) أن تركيز الرصاص في ماء مخلفات صناعة البطاريات وأتاسيب صمامات التليفزيون ومركب تترا إثيل الرصاص Tetra ethyl lead تراوحت بين ٥ و ٤٨ و ٤٠٠ و ٢٦-١٤٥ مجم رصاص في dm^{-3} على التوالي ووجد (Smith et al., 1975) أن مصنعاً لصهر الزنك والرصاص في إستراليا يصرف في مصرف Cockle نحو ١١ كجم رصاص في اليوم .

وأوضح (Prater, 1975) أن مصانع الصلب تصرف ٣١٠ كجم رصاص في اليوم سنة ١٩٧٢ ووجد لاشين وزملاؤه أن تركيزات عالية من الرصاص موجودة في ماء مخلفات مصنع سجاد أبو زعبل وأنها تتراوح بين ١٦.٢ و ٦٠٠ ميكروجرام في اللتر ووجد شلبي (١٩٨٥) أن تركيزات الرصاص وماء مخلفات شركة مصر للرايون بكفر الدوار تتراوح بين ١٤٢ - ١٦٠ ميكروجرام في اللتر بمتوسط نحو ١٥٣ ميكروجرام من الرصاص في اللتر .

الرصاص فى الصرف الصحى :

قدر (Helsel, 1977) وزملاؤه أن مساهمة الفرد يومياً من الرصاص فى ماء الصرف الصحى الثانوى فى منحدر مائى Watershed فى فرجينيا (USA) كان ٠,٠٠٢٦ جم ووجد Thorell أرقام مماثلة فى ماء صرف أوكسفورد من الرصاص من كل فرد يومياً فى معمل معاملة مياه الصرف الصحى تخدم مليون شخص فى السويد نحو ٠,٠١ جم وتعنى هذه الأرقام صرف مقدار من الرصاص نحو ١٠٠ كجم يومياً من معامل تنقية ماء الصرف الصحى التى تخدم نحو ١٠ ملايين شخص ، وفى حالة تقويم ماء الصرف الصحى يجب أن نتذكر أن الحمأة التى تفصل خلال المعاملة تحتوى مقادير كبيرة من الرصاص .

الرصاص فى المياه الجوفية وماء الصرف :

يترشح الماء بصفة مستمرة خلال الأرض حتى الماء الجوفى حيث يتدفق كمياه جوفية وقد لوحظ أن الرصاص لا يتحرك فى الطبقات السطحية وبالتالي قليل منه يحمل إلى المياه الجوفية وقد وجد Lovering تركيزات قليلة بشكل عام من الرصاص يمكن قياسها فى المياه الجوفية وأغلب المياه كانت تحتوى تركيزات أقل من ٠,٠١ مجم/ الديسمتر المكعب ووجد أندرسون أن متوسط تركيز الرصاص فى ٣٨ عينة من ماء الصرف فى أراضى السويد الزراعية كان ٠,٢٢ ميكروجرام فى اللتر .

والرصاص معدن ضئيل التركيز فى الأراضى والصخور إذ يتواجد بتركيز يقل عن ٠,١ ٪ بالوزن ويبلغ نصف قطره الأيونى ١٠^{-١٢} م ويحل محل البوتاسيوم ذى نصف القطر ١٣٣ × ١٠^{-١٢} م فى طبقات السليكات وبالتالي يوجد زيادة فى تركيزه بشكل عام فى الصخور النارية القاعدية عن الصخور الحامضية ولو أنه

ذو خاصية كالكوفيليه بالنسبة للكبريت مما يؤدي إلى تركيزه في الصخور الكبريتية والمعدن الذي يعتبر مادة خام له هو الجالينا (كبريتور الرصاص) .

وتتفق المراجع بصفة عامة أن الرصاص يتواجد في صخور القشرة الأرضية بتركيزات حوالي ١٦ ميكروجرام/جرام وقد قدر Nriagu متوسط محتوى صخر الجابرو من الرصاص فوجد أنه ٢٢٧ ميكروجرام/جرام ، وتوضح هذه الأرقام إتجاه تركيز الرصاص نحو الارتفاع بزيادة محتوى الأرض من السليكا .

ولو أن نحو ٩٥٪ من صخور القشرة الأرضية من الصخور النارية فإن الصخور الرسوبية تنتشر فوق القاعدة المكونة من الصخور النارية وتكون نحو ٧٥٪ من السطح ولذا فهي مادة الأصل الأرضية الأكثر إنتشاراً ، والصخر الرسوبي الشائع هو صخر أل Shale والصخور الطينية التي يوجد بها نحو ٨٠٪ ويحتوى نحو ٢٣ ميكروجرام /جرام وأل Shale الأسود غنى في المادة العضوية ومعادن الكبريتورات ، ويتزايد محتواها من الرصاص ، والصخور الرملية تتكون من ١٥٪ من الصخور الرسوبية وتحتوى في المتوسط على ١٠ ميكروجرام/جرام بينما اللايمستون Limestone والزيولايت (وتكونان نحو ٥٪ من الصخور الرسوبية) تحتوى نحو ٧ ميكروجرام/جرام من الرصاص فقط وتتفق هذه القيم مع القيم التي ذكرها كانون Cannon وزملاؤه الذي ذكر محتوى أنواع متعددة للصخور من الرصاص مثل :

١	ميكروجرام/جرام	1 ug/g	Ultramafic igneous
١٦	ميكرو جرام /جرام	16 ug/g	Basaltic igneous
١٨	ميكرو جرام/جرام	18 ug/g	Granitic
٢٠	ميكرو جرام /جرام	20 ug/g	Shales and clay

Black shales	٣٠ ميكرو جرام /جرام (30 ug/g)
Limestones	٩ ميكرو جرام /جرام (9 ug/g)
Sandstones	١٢ ميكرو جرام /جرام (12 ug/g)

والرصاص سام وتتجمع مركباته فى الأرضي والرواسب وبالنسبة إلى قابليته الضئيلة للذوبان وخلوه من النشاط الميكروبي فإن مركباته التي تصل إلى سلسلة الغذاء وإلى الجسم البشرى تظل فترة طويلة وثمة خوف من أن أعراض التسمم من الرصاص قد تسبب تخلفاً عقلياً فى الأطفال ولا يوجد دليل مؤكد أن التسمم بالرصاص يلعب دوراً فى عمليات التمثيل الغذائي وقد أوضحت كثير من الدراسات فى السنوات العشرين الأخيرة أن الرصاص يتواجد فى البيئة بما فيها الأرض ويوجد لدينا فى الوقت الحاضر فهم واضح عن تحولاته الكيميائية فى الأرض وأهميتها البيئية والصحية .

والرصاص عضو من مجموعة ٤ ب من الجدول الدوري للعناصر وله حالتان من الأكسدة الحالة الثانية (11) Pb والحالة الرباعية (14) Pb وهما ثابتتان ولو أن كيمياء الرصاص فى البيئة يسودها الرصاص الثنائي Pb^{2+} فى حالته العنصرية .

والرصاص عنصر كثيف (١١,٣ جم × ١٠^{-٢} سم^٣) ذو لون رمادي مزرق ينصهر على درجة ٣٢٧°م ويغلى عند ١٧٤٤°م . وإنخفاض درجة انصهاره سمحت بصهره وصياغته فى المجتمعات البدائية . والمعدن طرى ويمكن أن يسحب أو يسال تحت ضغط مستمر ولذا فهو يقطع بسهولة ويشكل منذ الأزمان القديمة ويستخدم على الأسقف وفى المواسير .

ومعدن الرصاص لا ينفذ الإشعاعات التي تسبب تأين الإشعاع ولذا يستخدم درعا ضد أشعة X (الأشعة السينية) ودراسات العناصر المشعة ويكون الرصاص

سيانك تستخدم فى ألواح البطاريات مثل سيانك Pb/En والمعدن فى صورة الأكسيد Pb O₂ يستخدم فى صناعة البطاريات التراكمية رصاص/حامض وتوجد مركبات غير عضوية عديدة واسعة الاستخدام منها أصفر الكرومات الذي يستخدم فى تخطيط الطرق وتحتوى بويات أخرى دهانات أكاسيد الرصاص . يستخدم صابون الرصاص ليحسن عملية البلمرة Polymerization وللرصاص كيمياء عضوية كبيرة ومركبات Pb وخاصة مركبات تيترا ألكيل و تيترا أريل Tetra-alkyl, Tetra aryl .

ومن أهم مصادر تلوث الهواء والماء والأرض والنباتات بالرصاص ما يتساقط منه من عوادم حرق المواد البترولية المحتوية على الرصاص . ويذكر Davis أن ألياس (Elias *et al.*) وزملاؤه قدروا ما يتساقط على ألواح من النفلون وأسطح أوراق النباتات فى منطقة خالية من النظام الألبى فى منطقة يوسيمتى Yosemite National park بكاليفورنيا على إرتفاع ٣١٧م فكان التساقط على الألواح الأفقية على إرتفاع ١,٥ م من سطح الأرض يتراوح بين ٩٢ إلى ٢٧٠ جم × ١٠^{-٢} (Picogramme) وبذلت محاولات متعددة لتقويم تلوث الهواء والماء والأرض والنباتات .

وقدر كل من (Lindberg and Harris) تساقط الرصاص وبعض المعادن الأخرى من الجو فى غابة من الأشجار متساقطة الأوراق فى شرق ولاية تنسى على ارتفاعات تتراوح بين ٢٦٥ م إلى ٣٦٠ م وتبعد نحو ٢٠ كم عن مؤسسات كهرباء تعمل بحرق الفحم فكان تساقط الرصاص على سطوح خاملة وضعت فى الظل الأعلى تراوحت بين ٣ ، ١٥ ميكروجرام فى اليوم . وكان التساقط السنوي على الغابة ١٥مجم/م^٢/سنة ويزيد عن التساقط على أرض الغابة ١,٣ مرة .

وقد أستنتج من هذه الدراسة أن ٧٠ - ١٠٠٪ من جملة تساقط الرصاص على سطح الغابة يمكن إرجاعه إلى مصادر خارجية (تساقط رطب وجاف) وأن الباقي يرجع إلى تدويره recy cling مع مواد أرضية .

وقد سجل لندبرج وهاريس معلومات عن التساقط السنوي من الجو قام بإجرائها عدد من الباحثين فى مناطق ريفية أو صناعية خالية فى أجزاء مختلفة من العالم فوجدوا أن جملة تساقط الرصاص يتراوح بين ٣,١ ، ٣١ مجم/م^٢/سنة فى المناطق الخالية والمناطق الريفية ومن ٢٧ - ١٤٠ مجم/م^٢/سنة فى المناطق السكنية والصناعية .

ونشر (Sposito & Page) أرقاماً لتركيزات الرصاص بالهواء وغيره من المعادن بعد حساب تساقط المعادن من الهواء على الأرض فى مواقع متعددة من مناطق خالية فتراوحت من ٧,٢ جم/هكتار/سنة فى شمال غرب كندا و ٦,٣ جم/هكتار/سنة فى شمال متشجن أما فى المناطق الريفية والصناعية وفى أوروبا فيتراوح من ٨٧ إلى ٥٣٦ جم/سنة والزيادة راجعة إلى التساقط الهام من عوادم وسائل المواصلات .

وقد أوضحنا أن تعديل التركيز بخصم تساقط الألومنيوم أن تساقط الرصاص يتضاعف أكثر من ١٠٠ مرة فى المناطق الريفية والحضرية وأوروبا وشمال أمريكا وهما يفترضان أن ذلك يرجع إلى النشاط البشرى .

وحاول (Page & Ganji) حساب تزايد الرصاص فى سطح الأرض (صفر - ١٥سم) فى المناطق المسكونة من ولايات وسط الشمال بالولايات المتحدة مستخدمين أرقاماً سبق أن نشرها Hunt وزملاؤه ، للعناصر الصغرى فى ٧٧ مدينة بشمال وسط الولايات المتحدة الأمريكية ويرون أن ١٥ ميكروجرام رصاص

قيمة Se الأساسية background فى التربة السطحية وأقترحت معدلات ٠,٣١٥ و ٠,٧٦٧ و ٠,٥٩١ ميكروجرام رصاص/جم أرض فى مناطق سكنية تجارية وصناعية ، وهو ما يضاعف التركيز الأساسى background فى خلال ٤٨ و ٢٠ و ٢٥ سنة على التوالي فى سطح الأرض .

الأسمدة :

تشغل الأسمدة موقعا متميزاً فى الزراعة العالمية ويقدر أن نحو ٥٠% من الإنتاج الزراعى العالمى يرجع إلى إستخدام الأسمدة .

وإستخدام الأسمدة أيضاً يشمل إضافة مواد سامة أخرى مثل الكاديوم والفلور والسيلينيوم إلى الأراضى ، وتتواجد هذه العناصر كشوائب فى الأسمدة أو موادها الخام .

ومحتوى الأسمدة من السيلينيوم يختلف كثيراً ويتوقف على إختبار المادة الخام وعمليات الصناعة، فسوبر الفوسفات العادى يتوقع أن يحتوى نحو ٦٠% أما سوبر فوسفات المزدوج فيحتوى نحو ٤٠% من المقدار الذى يحتويه جبر الفوسفات (الأباتايت) الذى يصنع منه ، وإنخفاض نسبة السيلينيوم ترجع إلى تطايره خلال عمليات الصناعة .

ويحتوى سوبر الفوسفات المركز والأحادى على ٧٠ و ١٠٥ مجم Se/كجم على التوالي وباستخدام ٣٠٠ كجم نترات أمونيوم/ هكتار (تحتوى ١٠مجم Se/كجم) فإن ٣مجم Se/هـ تضاف عند التسميد ، والتسميد بمقدار ٨٠٠ كجم سوبر فوسفات /هـ (يحتوى ١٣,٢٥مجم Se) ويصبح الأمداد الكلى من Se فى السماد قليل الأهمية مالم تتكون مواد سيلينيومية حديدية Seleniferrous مستخدمة.

وفى المناطق الفقيرة فى أل Se تكون إضافة السيلينيوم مباشرة أو فى سويفوسفات مفيدة لأنها ترفع محتوى الأرض الفقيرة وتزيد إمتصاص النبات منه ويتبع فى نيوزيلاندا وفنلندا إضافة ١٠مجم Se/هـ مع السماد لترفع مستوى Se فى حبوب العلاتق ولو أنه لا يوجد أى تقرير يربط سمية الأرض وإستخدام السماد مثلما حدث بالنسبة لتزايد الكاديوم (Kd) فى الأرض مع إستخدام السويفوسفات فى كثير من البلاد .

الرماد :

جسيمات البقايا الناتجة من إحتراق الفحم البيتومينى أو تحت البيتومينى فى أفران توليد الطاقة وهى ما يسمى Fly ash (FA) (رماد البقايا) يتكون ٤٠% رواسب فى القاع أو كربون و ٦٠,٥ رماد (FA) وعندما تستخدم وسائل التحكم فى التطاير فإن أقل من ١% يتطاير فى الجو فى صورة أيروسول .

التلوث بالكاديوم :

يتواجد الكاديوم كملوث طبيعى للأرض والماء بتركيزات ضئيلة جداً ولو أن إستخداماته الصناعية تزداد سريعاً فقد نشر أن الكاديوم أشد ضرراً من أي عنصر آخر .

ويوجد الكاديوم مرتبطاً بالزنك فى كالامين ومخاليط بالزنك وهو أكثر تطايراً من الزنك وفى طريقة إستخلاص العنصر يكون أول نواتج التقطير محتوي على أغلب الكاديوم والمسحوق المجمع فى مستقبلات الأفران التي تستخدم الفحم تعطى مقطراً يحتوى نحو ٢٠% أو أكثر من الكاديوم بعكس الخام الأصلي الذي لا يحتوى طبيعياً عن أكثر من ٥% ولذا فليس عجيباً أن الكاديوم يعتبر ملوثاً فى مناطق صهر الزنك فالكاديوم يستخدم كمعدن منتشر مثل سبيكة وكذلك كمعدن للطلاء ويعرفه الكيميائيون جيداً ب Weston وبعض مركبات الكاديوم خصوصاً

الكبريتور والسيلينيد Selinide تستخدم كصبغات والكبريتور الذي يتواجد أيضاً كمعدن نادر يعطى جرينوكايت غنى فى اللون البرتقالي الذي يعطى لوناً جذاباً للسيراميك المزجج وهذا السيراميك لا يستخدم كأواني فى إعداد الأغذية خصوصاً عمليات الطبخ إذ قد يغسل الكاديوم وكإختبار قياسي لهذه الأواني يتم ملأ هذه الأواني بحامض خليك ٤٪ وتترك ٢٤ ساعة وطبقاً للنظام البريطاني فإن حامض الخليك بعد هذه المدة يجب ألا يحتوى أكثر من ٢ جزء/مليون من الكاديوم وفى إختبارات أخرى أن الأطباق المعاملة بهذه الطريقة أعطت تركيزات ١٧,٠ جزء/مليون من الكاديوم بعد ما أجرى النقع فى حامض الخليك فى الظلام ونحو ٢,٥ جزء/مليون من الكاديوم عندما أجرى إختبار مماثل فى ضوء النهار أو ضوء صناعي ، وأقترح أن الكبريتور فى الوعاء المزجج قد تحول إلى كبريتات بالأكسدة الضوئية وفى ظروف شديدة الإضاءة حدث غسيل الكاديوم عندما أستبدل حامض الخليك بالماء المقطر فالرصاص فى المزججات يمكن أيضاً أن يغسل بحامض الخليك المخفف غير أن هذه العملية لم تتأثر بالضوء وفى المملكة المتحدة تحددت المقادير المسموح بها بأن تغسل من الكاديوم والرصاص من المزججات والمقادير المتوسطة من الكاديوم فى الهواء كما حددت لها وزارة الصحة والتعليم USA نحو ٠,٠٠٢ ميكروجرام/م^٣ ومقادير أعلى من ذلك كثيراً تصل إلى ٠,٣ ميكروجرام/م^٣ وحدث فى السويد واليابان فى جوار مواقع صهر الزنك . ويرتبط الكاديوم فى الهواء بالجزيئات التي يحملها الهواء وتسقط على سطوح الأرض والماء مما يستنتج منه تواجد الكاديوم فى النباتات والأرض وبنفس الطريقة ، فمستويات أقل من ١ ميكروجرام/لتر حتى ١٠ ميكروجرام/لتر توجد طبيعياً فى المياه الطبيعية وفى الماء الذي تشربه ، ومثل العناصر الثقيلة الأخرى قد يدمص الكاديوم فى الجزيئات العالقة فى الرواسب كما يمتص بواسطة الكائنات البحرية وقد نشر أن لحم أبو جلمبو الأسود فى بعض المناطق يحتوى

الكاديوم (قيم متوسطة ٦,٥ جزء/مليون) وحتى ٢١ جزء/مليون من منطقة واحدة وقد اقترحت منظمة الصحة العالمية أن الفرد الذي يزن ٧٠ كجم يستطيع أن يتحمل جرعه يومية ٦٠-٧٠ ميكروجرام من الكاديوم يومياً و ٤٠ ميكروجرام من الزئبق ومستويات من الكاديوم من مناطق ملوثة تحتوى أقل كثيراً من هذه القيم وكقيمة مثالية يحتوى دقيق القمح ٠,٠٧ جزء/مليون وفى البين ٠,٠٠٤ جزء/مليون.

والكاديوم سم داخلي ، يتجمع فى الكلى والتسمم الحاد به يؤدي إلى protienuria وتؤثر على الجدران proximal الخاصة بالكلى مما يؤدي إلى حصوات فى الكلى وكما هو الحال فى النرويج فالتأثير السام للكاديوم يرجع إلى تأثيره على مجموعة Sulphydryl الضرورية للإنزيمات ويبدو أن الزئبق يعطى بعض الحماية فالعمال اليابانيون قد شكوا من مرض مرتبط بكسور مضاعفة مرجعها هو الكاديوم وقد حدث ذلك فى مدينة توياما وقد ارتبط بتلوث الماء ومياه الأرز الغنية بالكاديوم من المناجم المجاورة .

تلوث الأرض بالسيلينيوم :

التلوث بالسيلينيوم قد يكون ضاراً أو يكون مفيداً ويتوقف ذلك على تركيزه فإذا كان موجوداً بالأرض بتركيز أقل من ٠,٠٤ مجم/كجم فقد يؤدي ذلك إلى أعراض نقص السيلينيوم فإذا زاد تركيزه عن ٤ مجم/كجم قد يؤدي إلى ظهور أعراض التسمم بالسيلينيوم وفى الولايات المتحدة حدد مجلس الغذاء والتغذية Food & Nutrition Board سنة ١٩٨٠ اعتبار أن تركيز ٥ مجم/Se كحد بين السام وغير السام فى العلائق ، أما الأراضى التى تمد المراعى بمقادير من السيلينيوم أكبر من ٥ مجم Se/كجم فتعتبر أرض سيلينيومية Seleniferous حديدية وترتبط مشكلة سمية السيلينيوم مع الأراضى المنتشرة فى السهول العظمى (US) وجبال روكى وبرارى كندا وكوينز لاند باستراليا .

وتتأثر القدرة الإنتاجية للحيوان والإنسان بمستوى السيلينيوم فى النباتات والحبوب Cruciferce قادرة على تجميع السيلينيوم بمقادير تصل عدة مئات من الميكروجرامات لكل جرام دون أن تظهر عليها أى أعراض لتسمم بالسيلينيوم .

وتوجه الإهتمام مؤخراً نحو تطاير السيلينيوم وإرتباطه وتراكمه بمستويات مرتفعة فى النباتات وقد قدر (Ross, 1984) أن نحو ١٠ ألاف طن من السيلينيوم يمكن أن يتصاعد إلى الجو سنوياً فى نصف الكرة الأرضية الشمالي فقط وأن ٤/١ (ربيع) هذا المقدار ينشأ من الأرض والنبات وبالرغم من معرفه الآثار السامة للسيلينيوم فإنه لم يعتبر ملوثاً لفترة طويلة وبعد إدراجه فى قائمة مسببات السرطان نشر عدد كبير من الأوراق العلمية من مختلف أركان العالم تقدر حالة السيلينيوم فى جميع المواد التى تكون البيئة .

مصدر وطبيعة التلوث بالسيلينيوم :

يحكم تلوث الأرض بالسيلينيوم نوع مادة الأصل وعمليات تكون الأرض والنشاط البشرى المتصل بالمواد الغنية بالسيلينيوم التى قد تضاف إلى الأرض لزيادة الإنتاج .

والإمداد الطبيعى للسيلينيوم قليل بالمقارنة بما ينطلق من النشاط الصناعى مما يشير إلى أن الجنس البشرى أصبح العامل الأساسى فى الدورة الكونية للسيلينيوم فى النظام الأرضى والنبات والإتبعات الكلى للسيلينيوم فى الجو يتراوح بين ٢,٥ إلى ٢٤ ألف طن فى السنة وتحتوى ٤٢٥ طن من مصادر النشاط البشرى .

المواد النباتية :

باتصال السيلينيوم بمشكلة القلوية منذ الثلاثينيات يعمل الباحثون على تحديد مصادر السيلينيوم فى الأرض .

وقام إندرسون وزملاؤه بمراجعة تفصيلية للتوزيع الجيولوجي للسيلينيوم وعلاقته بتكون الأراضي الغنية بالحديد والسيلينيوم Seleniferrous فى الولايات المتحدة ويقدر أن ٠.١ إلى ٠.٨ ألف طن سيلينيوم تنبعث إلى الجو من نشاط البراكين وهذا التقدير لا يدخل الصخور البركانية الفقيرة فى السيلينيوم .

وتركيز السيلينيوم فى الصخور الرسوبية أعلى فى أل Shale والصخر الرملى والحجر الجيرى والصخور المتجمعة Conglomerates وغيرها التى تكون مادة الأصل فى أراضي Selene ferrous فى المناطق الجافة ونصف الجافة فى غرب الولايات المتحدة US ويتراوح محتوى الصخور الرسوبية من السيلينيوم بين ٢.٠ إلى ٢.٣ مجم/كجم و ١٥٦ مجم/كجم وهو تركيز مرتفع جداً من السيلينيوم ، ويوجد فى الصخور الرسوبية وكذا ٨٩٠ مجم/كجم فى مواد العصر الأيوسينى Eocene ages ومن رأى (Fleming and Walsh, 1957) أن مصدر السيلينيوم فى الأراضي البحرية Lacustrine المحتوية على ٣٠ إلى ١٢٠٠ مجم Se/كجم هو أل Shale البيريتى (الكبريتورى) من العصر الكربونى الحديدي Carboni Ferrous ages ومنه ٢٨.٥ مجم سيلينيوم /كجم شيل Shale فهو مصدر ذو أهمية للسيلينيوم فى الأراضي الملوثة به . وفى شمال غرب الهند تنتقل المواد الغنية بالسيلينيوم من سلسلة Shivalek فى وديان النهر وترسب فى المنخفضات وقد تنتج منها أراضي Selene ferrous وتتواجد المواقع السامة فى نهايات الأنهار القادمة من المرتفعات فى سلسلة Shivalik ويؤثر التركيز الكلى للسيلينيوم فى مادة أصل أرض ما فى تركيز السيلينيوم بالنبات وأوضح (Doyle and Fletcher, 1977) أن متوسط تركيز امتصاص السيلينيوم فى نباتات القمح كان ٢.١٨ مجم/كجم عند زراعته فى أرض لاكوسترين طينية بينما فى أرض أصلها تلاجة (١.٥ مجم/كجم) وفى حالة

الأرض الطميية ١,٠٨ مجم/كجم وفى حالة الرمل المنقول بالرياح ٠,٦٤ مجم/كجم وأقترحاً وضع خرائط لمادة الأصل لتكون أساساً لأخذ عينات من النباتات لتحديد المساحات المتوقع حدوث زيادة من السيلينيوم أو نقصه فيها .

وفى شمال غرب الهند لوحظت أعراض نموذجية للتسمم بالسيلينيوم مثل سقوط الشعر وتشوه الأظافر والأتهيار العصبى على الأفراد الذين يعيشون فى مناطق Seleniferrous ومحتوى الماء الجوفى من Se المستخدم للشرب عادة خصوصاً للعاملين فى الحقول فى المناطق الملوثة يختلف من ٢,٥ إلى ٦٩,٥ مجم/لتر وعمال الحقول يتناول كل منهم فى اليوم فى المناطق الحارة ونصف الحارة ما بين ٥ و ٧ لتر/يوم وهو ما قد يكون مصدراً هاماً للسيلينيوم النامى وتواجد تركيزات عالية من Se فى الماء الجوفى زاد مشكلة التسمم بـ Se فى الهند ونظام الدورة أرز/قمح وأعراض التسمم بـ Se هى ظهور لون أبيض على أوراق القمح الذى يتبع الأرز بصفة متكررة من ٨ - ١٠ سنوات .

وفى وادى سان بواقيم US يودى نظام الرى إلى شيوع التملح بالماء الجوفى الذى يجمع من ماء الصرف ويوجه إلى خزان الماء الجوفى الضحل لتخزينه ثم استخدامه للرى ويحتوى ماء الصرف Se نحو ٢٥٠-٣٥٠ مجم/لتر وقد وجدت تركيزات وصلت إلى ٤٢٠٠ مجم/لتر فى حالة الرى تحت السطحى بماء الصرف فتجميع هذا الماء ٤ - ٥ سنوات أدى إلى رفع التركيز إلى أعلى من حدود التسمم وأدى إلى حدوث تسمم بالسيلينيوم فى الحيوانات البرية المائية .

وفى مختلف المناطق الجغرافية يعتبر محتوى الماء من Se أقل من ٠,٠٠١ حتى ٢,٥ مجم/لتر ويتواجد Se فى الجو إما من التسامى (التطاير) خلال النشاط الحيوى فى المساحات المائية أو الأرضية أو من حرق القمح على درجات عالية ومن ثورات البراكين عندما تندفع مقذوفاتها نحو الأرض بواسطة ماء المطر .

معالجة الأراضي الملوثة بالسيلينيوم :

يوجد طريقتان فى معالجة الأراضي الملوثة بالعناصر السامة :

- أ - معالجة الملوثات فى موقعها لتقليل التعرض لأخطارها .
- ب- حفر الأرض الملوثة ونقل الأتربة بعيداً .

وإستخدام الطريقة الثانية يحددها حجم الموقع الملوث وتواجد أتربة لملء الموقع المحفور وفى الوقت الحالي أصبح العُشور على موقع يمكن أن تنقل إليه الأتربة أمراً صعباً خصوصاً وأنها عملية تحويل المشكلة من موقعها إلى موقع آخر .

ومواقع الردم القريبة يمكن أن تيسر حلاً سريعاً قليل التكلفة بعكس المشكلة فى حالة موقع الردم البعيد الذى يجب أن تنقل إليه الأتربة الملوثة .

ويرى بيرزيسكى (Pierziescy, 1994) أن الطريقة الأولى يمكن تقسيمها إلى ثلاث درجات :

- ١- خفض الملوث غير العضوى إلى مستوى مقبول .
- ٢- عزل الملوث بحيث يمنع أى تفاعل له مع البيئة .
- ٣- خفض البسر الحيوى للملوث .

وتتقدم الدراسات بالنسبة للأراضى السيلينيومية الحديدية Seleniferrous على الخطوط المشار إليها ولو أن الأراضى الملوثة بالسيلينيوم معروف أنها تتواجد فى أجزاء مختلفة من العالم منذ الثلاثينات وأن الإهتمام بمعالجة هذه الأراضى قد تزايد كثيراً من خزان كسترسون وهو خزان مائى كبير فى سان يواقيم بكاليفورنيا الذى أنشئ لتخزين ماء الصرف الزراعى .

وحتى السيتينات (١٩٦٠) كانت المساحات الملوثة بشدة بالسيلينيوم موجودة أساسياً في المناطق الجافة غير المزروعة وكان الاهتمام بالأراضي الملوثة محدوداً على أراضي Seleneferrous وأنسب من الأراضي المزروعة بإعتبارها مزارع للحماية وركز على متابعة التخلص من النباتات المجمعة للسيلينيوم والتي تستهلكها الحيوانات .

تزايدت الدراسات في الأجيال التالية وتركز نحو تحديد مصادر وتوزيع Se في البيئة وتقيم آليات مقاومة نقله وتجمعه المرتبطة بالنشاط البشري مثل الرماد fly ash وتقيية المعادن والبناء الزراعي فأتجهت الجهود نحو إيجاد وسائل التخلص تماماً أو تقييد Se في النظام الملوث .

وحرقت مخلفات المدن مصدر آخر للإيروسول و (FA) وإنطلاق السيلينيوم إلى الجو الناتج من الحرق يمكن أن يؤثر على الإطلاق المؤقت للسيلينيوم وتوزيعه الجغرافي في النباتات .

وقدر إنطلاق الرماد FA في الولايات المتحدة بنحو 1.2×10^9 طن عام ١٩٨٧ وهو ما ينطلق من إحتراق الفحم بصفة خاصة وقد يزيد إلى 5×10^9 طن في العام بحلول عام ٢٠٠٠ وتركيز السيلينيوم في FA يتناسب عكسياً مع حجم الجزيئات وكلما نقص القطر من ٥٠ إلى ٠.٥ مم يزداد محتواه من Se من ٣.٥ إلى ٥٩ مجم/كجم ، ومتوسط التركيز العام للسيلينيوم في مسحوق الفحم في حوض النهر نحو ٥.٨ مجم/كجم ويتفاوت من ٠.٢ حتى ٤٤ مجم/كجم .

والرماد (FA) من ٢١ ولاية إحتوى Se من ١.٢ إلى ١٦.٥ مجم/كجم ويتزايد تركيز FA في الدول النامية أيضاً فيتعدى معدل FA السنوى المتوقع ١٠٠ مليون طن في عام ٢٠٠٠ في الهند (Kumor & Sharmcr, 1998) الذي

يمكن أن يحتوى نحو ٢٧ مجم Se/كجم وإحتراق القمح يساهم بنحو ١,٥ إلى ٢٥ مرة أكثر من السيلينيوم فى البيئة بالمقارنة بالتجوية الطبيعية وإنطلاق Se فى العالم فى الأرض من الرماد الناتج عن حرق القمح يختلف من ٤,١ إلى ٦٠ ألف طن/سنة (Nriagu & Pacyna) وفى بعض الدول يستخدم الرماد (FA) بعض الإستخدامات المفيدة مثل صناعة الطوب أو الأسمنت وأستخدمت هولندا ١٠٠٪ من ألـ (FA) منذ عام ١٩٩٠ وفى كثير من الدول النامية مثل الهند نسبة إستخدام ألـ (FA) شديدة الإختفاض من (٣ - ٥٪) وتقدر نسبة عالية منه فى الأراضى المهمة وبالرغم من وجود تقنيات لإستخدامات مفيدة لـ (FA) فإن مقادير كبيرة من الرماد الناتجة من أفران توليد الطاقة تنتهى فى مساحات واسعة قرب المصانع ويستخدم الرماد أيضاً كمصلح للأرض لتحسين الخواص الفيزيائية فيتحسن سلوك النباتات فيها ولإمداد الأرض بالعناصر الضرورية لتغذية النبات بإضافة ٥ إلى ١٠٪ (FA) تؤدي إلى زيادة معنوية فى إنتاج الحاصلات تختلف من ٨ إلى ٢٥٪ وفى بعض الأحيان تصل الزيادة إلى ١٠٠-٢٠٠٪ (السيوى وزملاؤه ١٩٧٨) وأوضح (Giodrojc, 1980) أن الإضافة الملائمة (الإقتصادية) من (FA) كانت من ٢٠٠ إلى ٤٠٠ طن/هكتار للبطاطس أو الراى و ١٠٠ طن/هـ للبازلاء و ٤٠٠ طن/هـ للشوفان oats وإضافة أعلى من ذلك أدت إلى نقص المحصول وإضافة (FA) بنسبة ١٠٪ لرفع محتوى الأرض والنبات من (Se) لسد الإحتياجات الغذائية للمحصول وإضافة ٢٢٤ كجم (FA) وبالمقارنة إلى إضافة ١٠ مجم Se/هـ لرفع مستوى Se بالنباتات ومد الحيوانات أيضاً بحاجتها منه مثلما يحدث فى نيوزيلندا وفنلندا فهذه تعتبر إضافة عالية .

وأوضح لـ (Furr et al., 1978) أن البرسيم Sweet clover النامى طبيعياً فى المواقع المنخفضة من FA فى بعض مواقع الرمد قد جمع نحو ٢٠٥ مجم

Se/كجم مادة جافة والدراسات على اليسر الحيوى لـ Se فى FA (١٢,٠) إلى ٢١,٣ مجم/كجم) أوضحت أن ذلك يتوقف على رقم pH الأرض ومن الضروري الحرص فى تقدير معدل الإضافة لإستبعاد مواد سامة فى مواقع التخلص من (FA) أو أرض إضيّف إليها FA لم ينتج عنها تسمم سيلينيوم Selenosis غير أن تركيز Se فى الأنسجة النباتية كان مرتفعاً وظهور المرض بالسيلينيوم Selenosis من المحتمل أن يظهر على الحيوانات إذا تغذت على أغذية تحتوى Se لفترة طويلة ويجب ملاحظتها بصفة دائمة .

والتجارب الحقلية لمدة طويلة قد تظهر احتمالات التلوث الناتج عن تجمع Se فى النباتات النامية فى الأرض الملوثة .

حماة الصرف الصحى :

يقدر الصرف الصحى من المدن وغيره من النفايات العضوية المنصرفة على الأرضى فى العالم بنحو 670×10^9 طن وهو ما يعنى إضافة ٠,٠٥ إلى ٠,٠٦ ألف طن من السيلينيوم سنويا للأرض (Nriagu and Pacyra, 1988) .

ولما كانت هذه المواد غنية بالعناصر المغذية الضرورية فمما الصرف الصحى يفضل إستخدامه فى إنتاج الحاصلات خصوصاً الخضر بجوار المدن وأصبحت مصدراً لدخل المجالس المحلية فى دول نامية كثيرة أما فى الدول المتقدمة فالصرف الصحى المعامل يعتبر مادة تسوق للتسميد الحداثق والمسطحات الخضراء وتركيز Se فى الصرف الصحى نحو ١,٧ إلى ١٧,٢ مجم/كجم فى US ومن ١ إلى ١٠ مجم/كجم فى المملكة المتحدة UK وأشار كباتا و بندباس (١٩٨٤) نحو أرقاماً كمدي مقبول بصفة عامة ويمكن إستخدامه فى التسميد وهو ٢٥مجم/كجم وإضافة الصرف الصحى المحتوى على Se للأرض لا يؤدى دائماً

إلى نقل Se إلى النباتات فقد أوضح Furr وزملاؤه (١٩٧٦) أنهم لم يلاحظوا زيادة في مستويات تركيز Se في الأجزاء التي تؤكل من بعض الحاصلات النامية في أوعية تحتوي أرضاً أضيف إليها حمأة مسوقة تجارياً تحتوي ١,٨ مجم Se/كجم وإضافة ٣٠٥ م^٣/هـ من الحمأة إلى أرض طميية أدى إلى زيادة طفيفة في محتواها من Se وفي تجربة على مدى سنوات أضيفت حمأة متحللة Composted تحتوي ١,٧٤ + ١,٢٦ مجم Se/كجم إلى حاصلات مختلفة لمدة عشر سنوات ولم يظهر أى زيادة في محتوى الحاصلات من Se حتى بعد تجمع إضافة الحمأة بمقدار ١٨٠٠ طن/هـ وتجمع Se المضاف كان ٨,٣٤ كجم/هـ وهو يعنى ٨,٣٤ مرة للمستوى الذى ينصح به لرفع مستوى Se فى الحاصلات التى تعاني نقص Se فى فنلندا أو نيوزيلندا ولو أن إضافة الحمأة زاد مستوى Se فى الأرض من ٠,١ إلى ١,٢ مجم/كجم ولم تنعكس على إمتصاص النباتات له وقد يحدث فقد فى صورة H₂ Se أو (CH₃) Se فى ظروف هوائية خصوصاً فى وجود مادة عضوية (أدريانو ، ١٩٨٦) والإضافات الزائدة من المادة العضوية فى صورة سماد Compost يلائم تكون Se المتطاير مما يؤدي إلى فقدته فى صورة غازية وأغلب Se فى أراضي الغابات يتحد مع فولفات (أملح حامض الفولفيك) المضادة للماء hydrophobic وهى زائدة الحركة ويمكن أن تنتقل من الأرض إلى الطبقات السفلى وتؤدي إلى تلوث الماء الجوفي .

وأوضح (Frankenberg and Karlsem, 1994) أن إنتاج مركب الكيل سيلينيد Alkyl selenide فى الأرض يكون محدداً بالكربون ومن المحتمل أن يزيد Se المتسامى (المتطاير) عشر مرات بإضافة المواد العضوية للأرض ودرس Srikanth وزملاؤه توزيع الحمأة المحتوية على ٤,٦ إلى ٩,٤ مجم/كجم على طول شواطئ نهر موزى River Musi فى حيدرأباد بالهند ووجدوا أن التركيز

المتوسط لـ Se فى حشيشة جينيا guinea grass التى نمت فى الحماة يتراوح بين ٣,٢٤ - ٩,٢٦ مجم/كجم وهو ما يعادل ٤ - ٦مرات أكثر من الموجود فى الكونترو ل .

الماء الجوفي :

يمكن للسيلينيوم أن يدخل سلسلة الغذاء من خلال الماء فضلا عن الأرض وقررت هيئة EPA فى US الحدود العليا لـ Se فى ماء الشرب بتركيز ١٠ مجم/لتر ومحتوى الماء الجوفي أقل ما يكون فى السويد وأعلى ما يكون فى فرنسا والماء المستخرج من آبار حفرت فى التكوينات الجيولوجية من مجموعة Cretaceous (كولواراد) فى وسط مونتانا بـ US. قد تحتوى نحو ١٠٠٠ مجم/لتر من Se والمقدار المسموح به فى الغذاء للكبار ٥٠ إلى ٧٠ ميكروجرام/يوم وأقل من ذلك بالنسبة لصغار السن وأغلب الدراسات المنشورة عن تناول Se اليومي .

والاستهلاك اليومي من ماء الشرب المحتوى على الحد الأعلى الذى أوصت به EPA من Se يمكن أن يكون مسئولا عن جزء من Se الذى يتناوله الفرد ففي حالة شرب ٢ لتر من الماء يوميا فإن هذا الماء يحتوى ١ - ٦٪ Se يتناوله الفرد يوميا فى إنجلترا .

الباب الرابع

علاج تلوث الأرض بالعناصر الثقيلة

◊ تقييد حركة العناصر الثقيلة في الأرض

◊ المعالجة بالطرق الفيزيائية

◊ إدمصاص الرصاص في الأرض

◊ العلاج الحيوى

◊ إستخلاص العناصر بواسطة النباتات

◊ تنفيذ المعالجة النباتية

◊ إستزاف الكادميوم بواسطة نبات عباد الشمس

الباب الرابع

علاج تلوث الأرض بالعناصر الثقيلة

تسبب الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة أضراراً مختلفة فبالإضافة إلى انخفاض إنتاجيتها فإن حاصلاتها التى تدخل السلسلة الغذائية قد تكون مصدراً لأضرار كثيرة وخطيرة لمستهلكيها.

وأُتجهت محاولات المعالجة إتجاهات مختلفة كان من أقدمها حصر البقعة الملوثة ونقل الأتربة منها إلى موقع آخر ولكن هذه الطريقة ليست معالجة بقدر ما هى نقل التلوث من موقع إلى آخر .

ومن المعرفة بسلوك العناصر الثقيلة فى الأراضى وبكيفية إمتصاص النباتات لهذه العناصر إتجهت طرق المعالجة إتجاهاً آخر ، فالنباتات تمتص العناصر الذائبة فى المحلول الأرضى إضافة إلى أن النبات يمتصها فى الصورة القادرة على الحركة مع المحلول الأرضى والحركة فى جسم النبات فأتجهت الدراسات نحو تثبيت العنصر الذائب فى الماء حتى لا ينتقل من موقع إلى آخر أو ينتقل من الجذر إلى فوق سطح الأرض .

كان من أول الطرق التى أستخدمت هى رقم pH الأرض فأغلب العناصر الثقيلة تترسب فى بيئة قاعدية وعرف أيضاً أن بعض المواد مثل كربونات الكالسيوم تقيد حركة العناصر الثقيلة لأنها ترفع رقم pH وكذا تترسب هذه العناصر فى صورة كربونات وعرفت عدة مواد أخرى تقيد حركة بعض هذه العناصر

فالمواد ذات القدرة على إدمصاص العناصر الثقيلة مثل الزيولايت تؤدي نفس الغرض وهكذا عرفت عدة طرق لمقاومة تلوث الأرض وخفض إمتصاص النباتات لهذه العناصر .

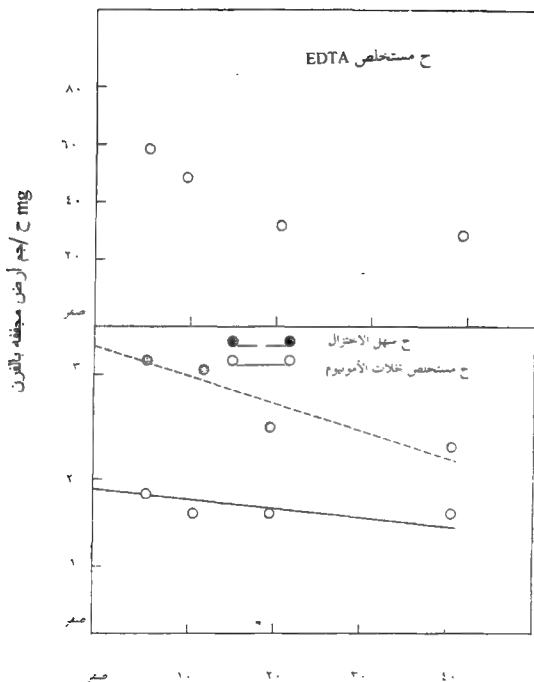
تقييد حركة العناصر الثقيلة في الأرض :

تضاف مواد تؤدي إلى تقييد حركة العناصر الثقيلة الملوثة للأرض ويتم هذا التقييد إما برفع رقم pH الأرض أو بتكوين رواسب من العنصر الملوث .

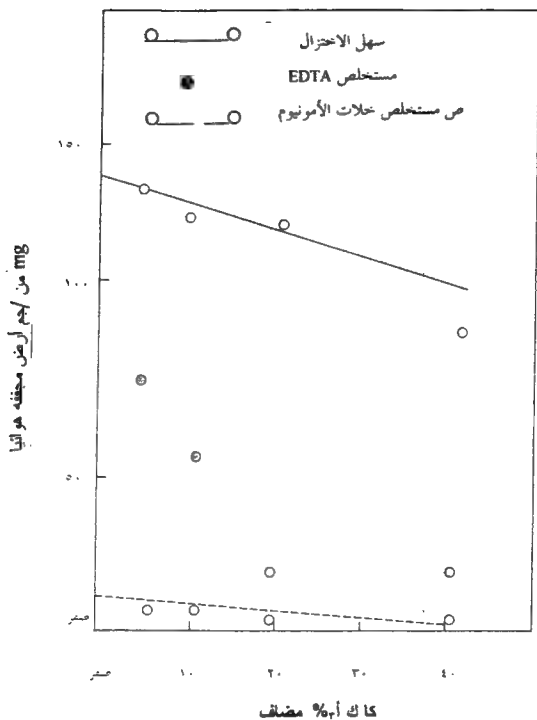
تقنيات تقييد حركة العناصر الملوثة :

الجير Lime (أو كربونات الكالسيوم) تختلف الأرض في رقم pH الخاص بها إختلافاً كبيراً ولو أن أغلب الحاصلات تنمو في وسط ذي pH بين ٦,٥ و ٧ وقد أستخدمت كربونات الكالسيوم (الجير) منذ سنوات طويلة لمعالجة انخفاض إنتاجية الأراضي الحامضية والجير رخيص الثمن وذو تأثير واضح وهو كذلك يعالج التلوث بالعناصر الثقيلة خصوصاً باستخدامه مرات متوالية (٢ - ١٠ طن/هـ) ورقم pH الأرض عامل هام بالنسبة لحركة العناصر ويسرها البيولوجي وعادة تزداد حركة العناصر الثقيلة بانخفاض رقم pH الأرض وعلى العكس بارتفاع رقم pH ينخفض ذوبان معظم العناصر الثقيلة وقد أوضح Sims وزملاؤه أثر رقم pH على توزيع العناصر الصغرى بين مكونات الأرض وقد وجدوا زيادة من النحاس والحديد والمنجنيز والزنك في المواد التبادلية والعضوية في حالة رقم pH منخفض أكثر منه في حالة إرتفاع الـ pH وكذا أوضح Lyenger وزملاؤه (١٩٨١) .

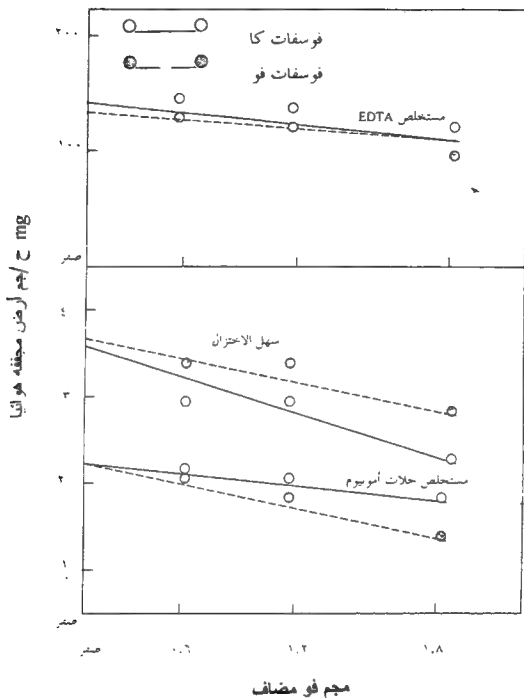
والزنك المدمص يزداد بصفة عامة مع إنخفاض أال pH وتفسر هذه الملاحظة بأن هيدروكسيد العنصر يترسب ويقيد فى تركيز الكربونات والفوسفات فى محلول الأرض وتكوين وذوبان أكاسيد الحديد والمنجنيز وعلى سبيل المثال فالعناصر كادميوم وزنك توضح أثر أال pH على حركتهما فالكادميوم يتواجد فى حالة ثنائية فى pH ٧,٨ ولا يتحول غير نحو ٥٠% منه إلى $\text{Cd}(\text{OH})_2$ هيدروكسيد كدميوم الراسب فى pH ١١ وعلى العكس نجد أن ٥٠% من المستخلص وكلوريد المغنيسيوم (مجم/كجم) من Zn و Pb وكادميوم ونحاس فى الأرض بدون جبر وجد قسمان من المعادن أو ٠,١١ مجم/كجم فى الأرض فمن الزنك ١٠٠٠ ومن الرصاص Pb ٢٠٠٠ مجم/كجم ومن الكدميوم ٢٠ والنيكل ٤٠-٣٥٠ ومن النحاس ٧٠٠ و ٥٠٠ و ١٠٠٠ ويكون الزنك فى صورة $\text{Zn}(\text{OH})_2$ مما يشير إلى أنه عند pH معين يصبح الزنك أقل حركة من الكادميوم فى النظام الأرضى .



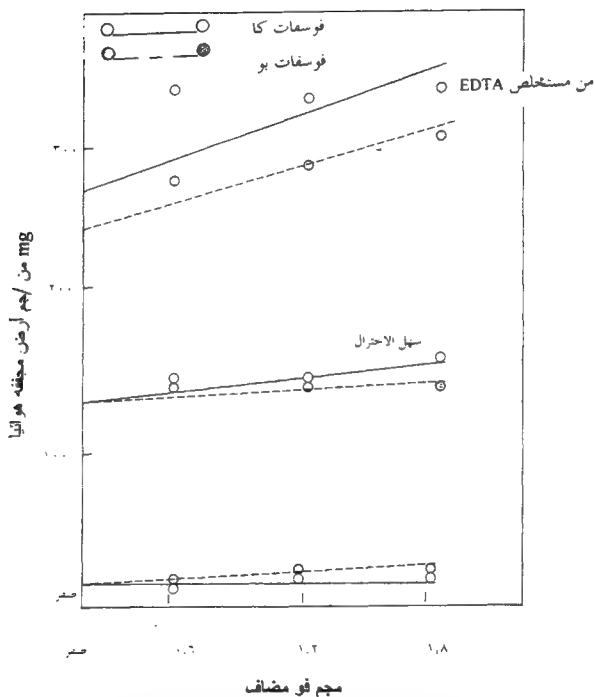
شكل (١): تأثير كـ ل كـ أم % مضاف على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم
وسهل الاختزال ومستخلص EDTA



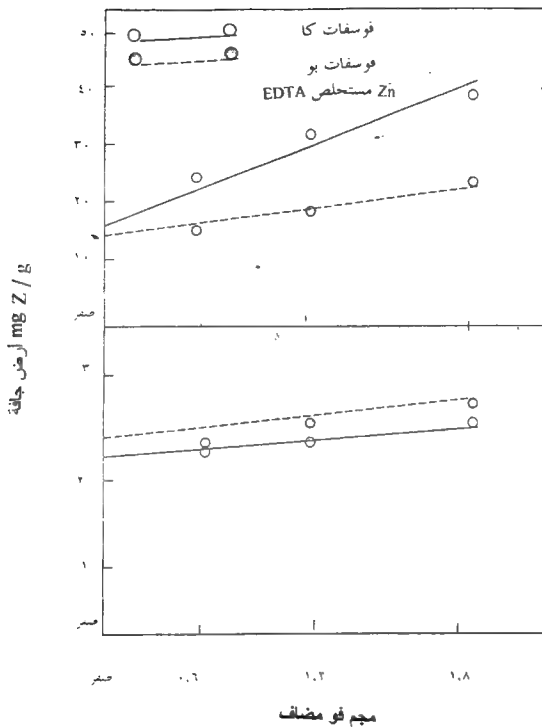
شكل (٢): أثر إضافات كا ك أ.م. على المنتجيز المستخلص بخلات الأمونيوم
وسهل الاختزال والمستخلص EDTA



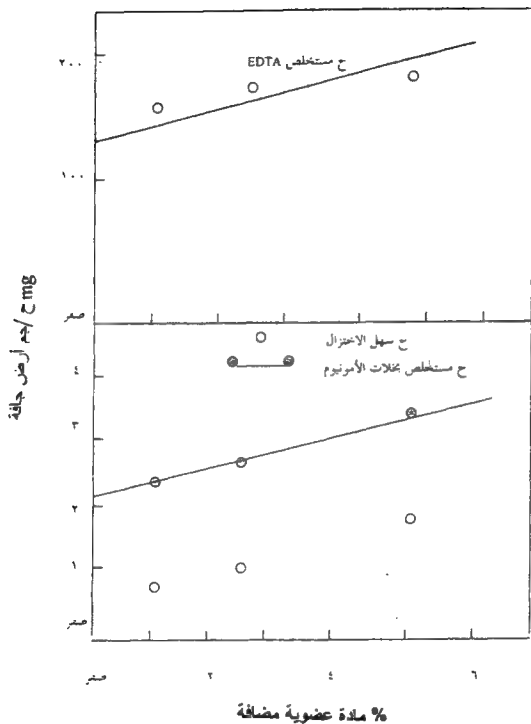
شكل (٣): أثر إضافات فوسفات الكالسيوم أو فوسفات البوتاسيوم على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال بمستخلص EDTA



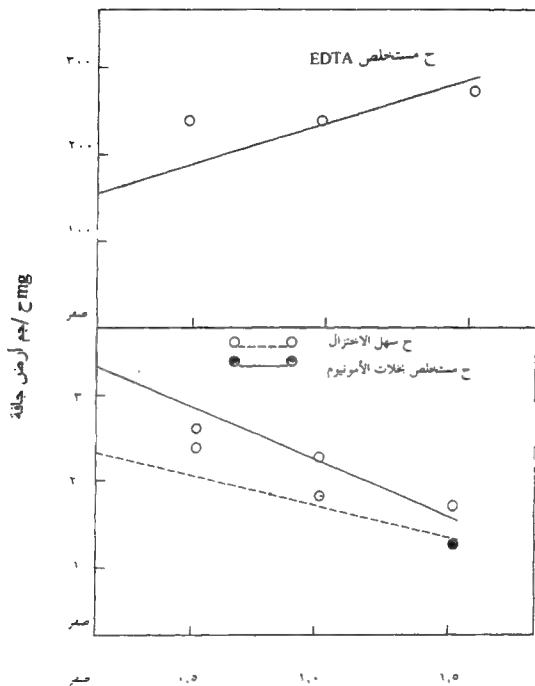
شكل (٤): أثر فوسفات الكالسيوم وفوسفات البوتاسيوم على المنجنيز المستخلص
بخلات الأمونيوم وسهل الإختزال ومستخلص EDTA



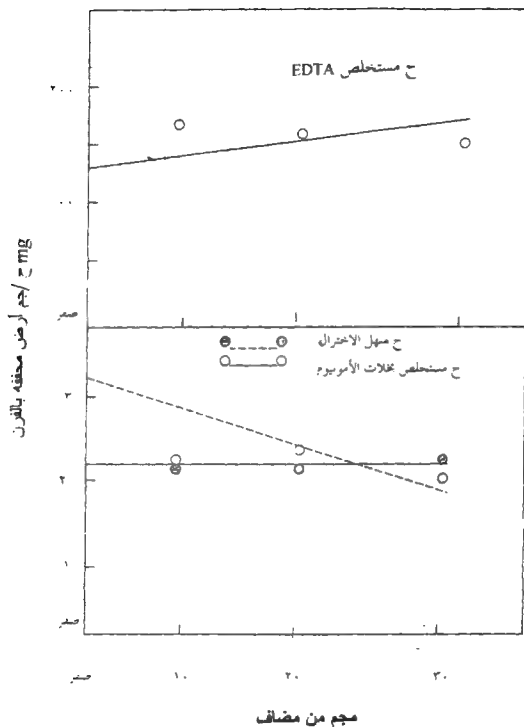
شكل (٥): تأثير إضافات من فوسفات الكالسيوم وفوسفات البوتاسيوم على الزنك المستخلص بخلات الأمونيوم والمستخلص EDTA



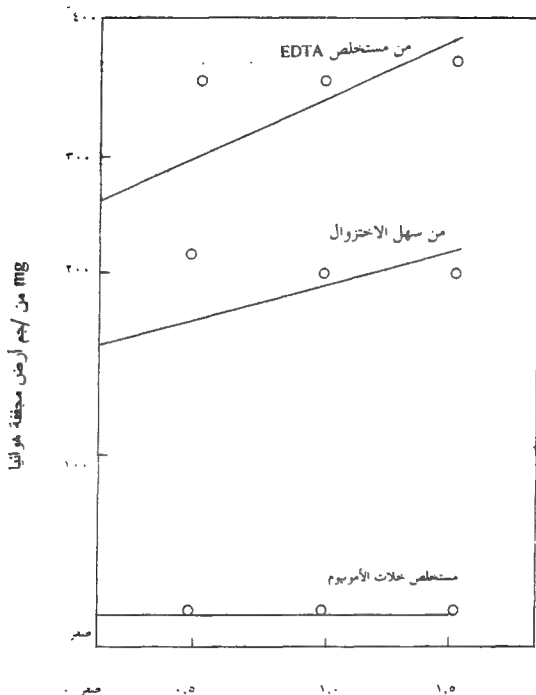
شكل (٦): أثر إضافات المادة العضوية على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال والمستخلص EDTA



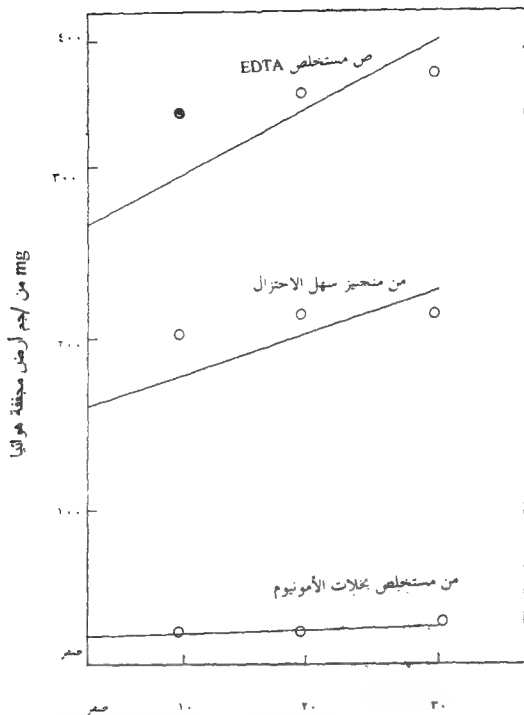
شكل (٧): أثر إضافات كربونات الزنك على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال والممتخلص EDTA



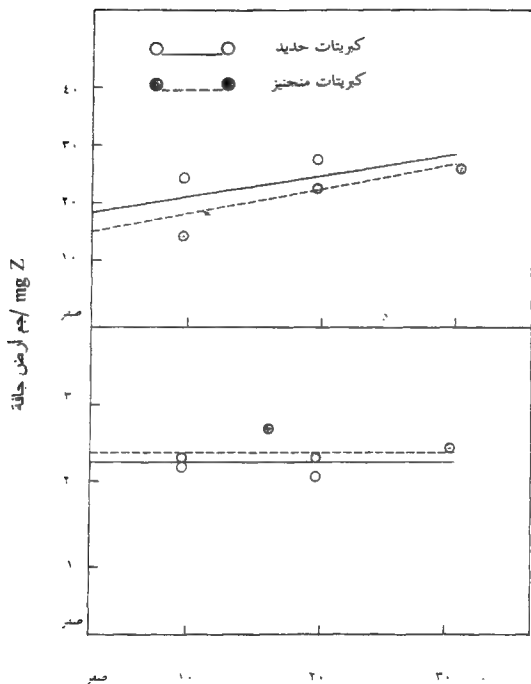
شكل (٨): أثر إضافات من كبريتات المنجنيز على الحديد المستخلص بخلات الأمونيوم وسهل الاختزال والمستخلص EDTA



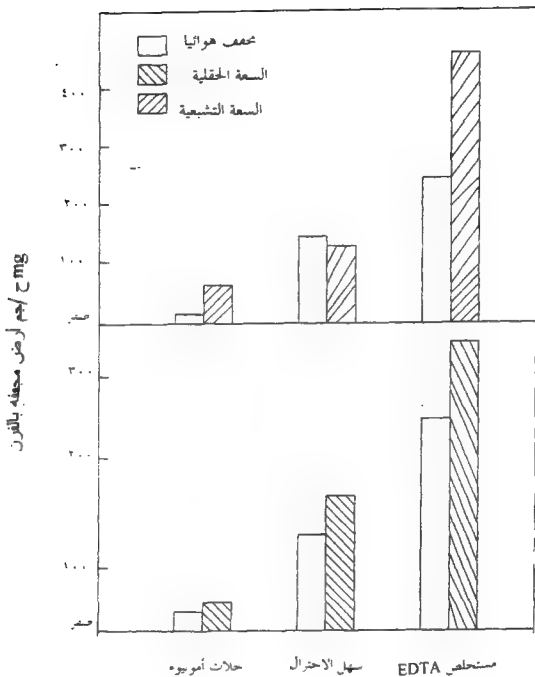
شكل (٩) : تأثير كبريتات الزنك على استخلاص المنجنيز بخلات الألمونيوم وسهل الاختزال والمستخلص EDTA



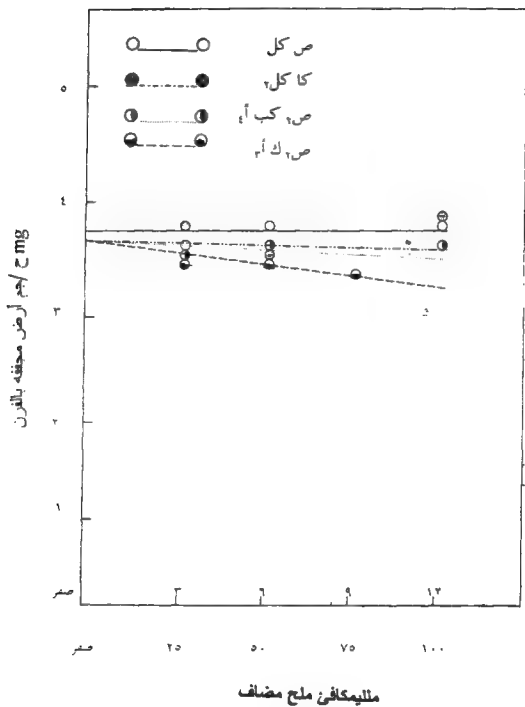
شكل (١٠): تأثير إضافات كبريتات الحديد على استخلاص المنجنيز بخلات
الأمونيوم وسهل الاختزال والاستخلاص EDTA



شكل (١١): تأثير إضافات كبريتات الحديدوز أو كبريتات المنجنيز على الزنك المستخلص بخلات الأمونيوم أو المستخلص EDTA

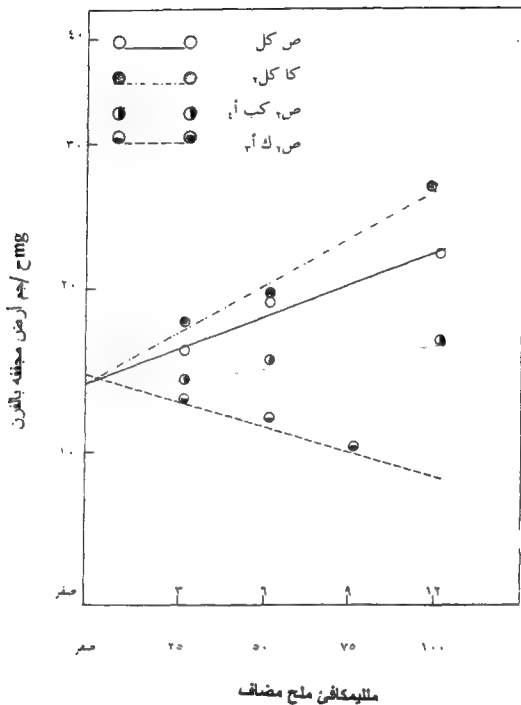


شكل (١٢): تأثير مستوى الرطوبة الأرضي على المنجنيز المستخلص
بخلات الأمونيوم والمستخلص من EDTA

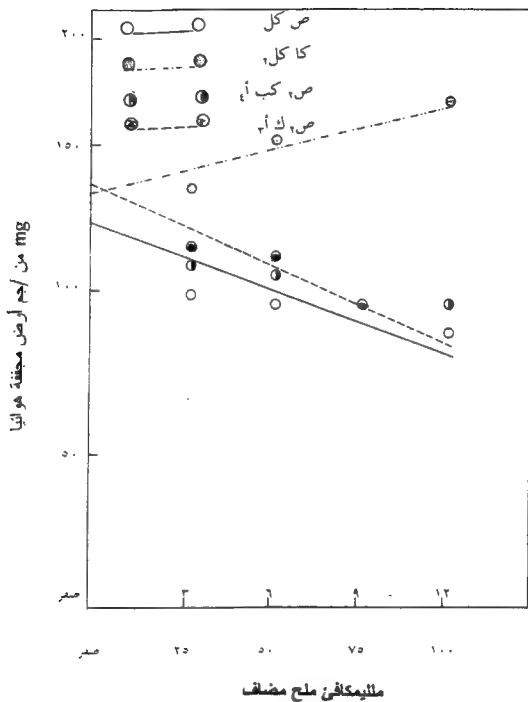


شكل (١٤): أثر إضافات الأملاح على الحديد سهل الاختزال

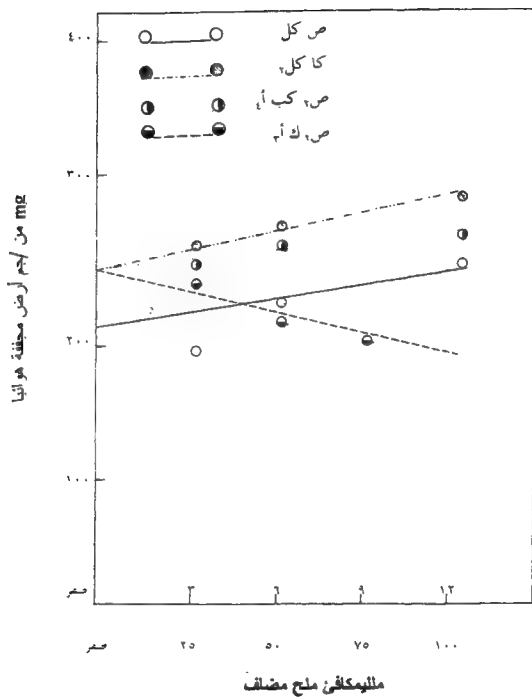
- ۱۳۳ -



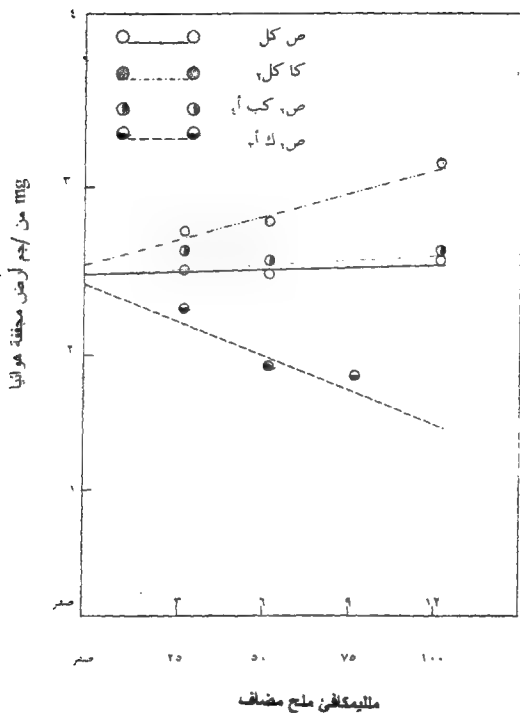
شكل (١٦): أثر إضافات الأسمدة على التجهيز المستخلص بخلات الأمونيوم



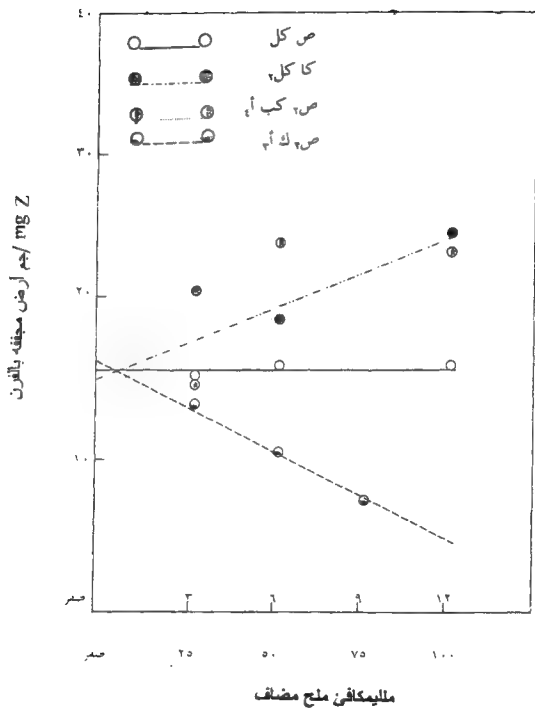
شكل (١٧): أثر إضافات الأملاح على المنجنيز سهل الاختزال



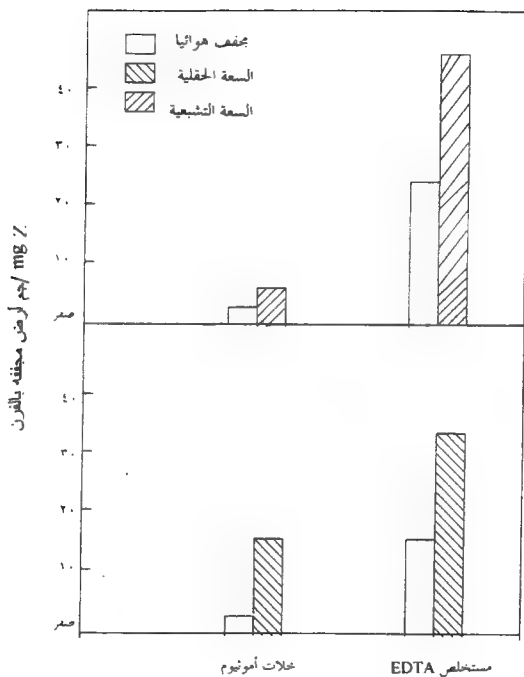
شكل (١٨): أثر إضافات الأملاح على المنجنيز المستخلص EDTA



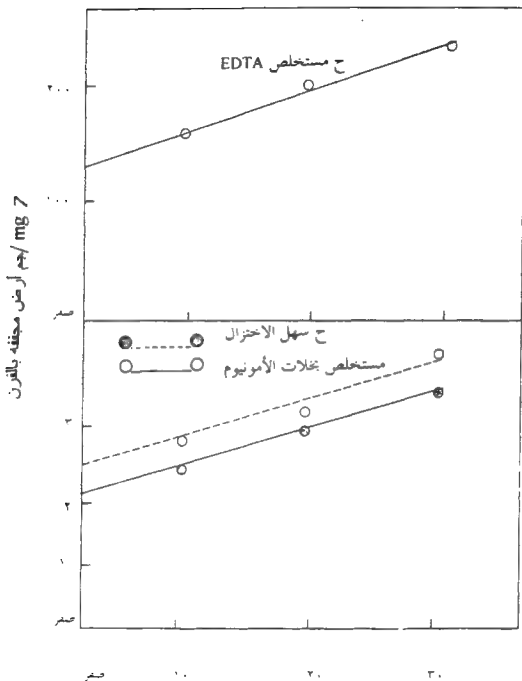
شكل (١٩): أثر إضافات الأملاح الذائبة على الزنك المستخلص بخلات الأمونيوم



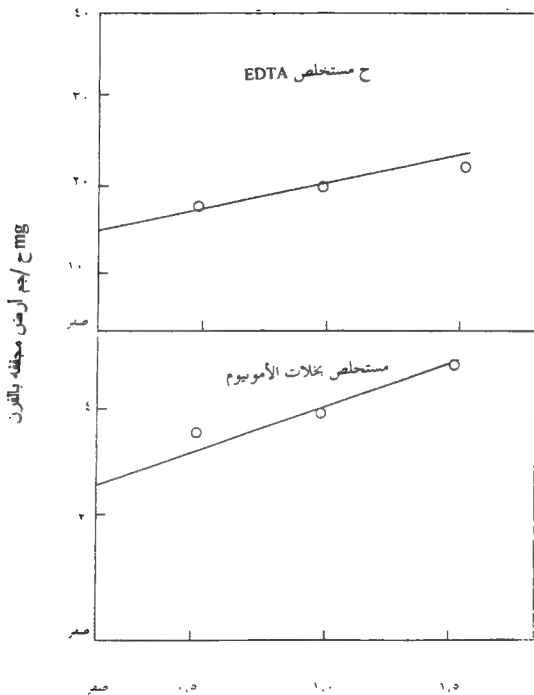
شكل (٢٠): أثر إضافات من الأملاح الذائبة على الزنك المستخلص EDTA



شكل (٢١): تأثير مستوى الرطوبة الأرضي على الزنك المستخلص
بخلات الأمونيوم والمستخلص من EDTA



شكل (١٢): أثر إضافات كبريتات الحديدوز على الحديد المستخلص بخلات
الأمونيوم وسهل الاختزال والحديد المستخلص EDTA



شكل (٢٣): أثر إضافات كبريتات الحديدوز على الحديد المستخلص بخلات
الأمونيوم وسهل الاختزال والحديد المستخلص EDTA

الزيولايت :

الزيولايتات هي سليكات الألومنيوم تتكون من شبكات ثلاثية الأبعاد ترتبط بواسطة مربعات tetrahedra من SiO_4 , AlO_4 , ولهذه الزيولايتات قنوات متصلة أو فجوات تكون مواقع الإدمصاص لكل من الماء وبعض القلويات والقلويات الأرضية .

وما يقرب من ٥٠٪ من الزيولايتات قد عرفت وحددت ولوحظ أن نحو ١٠٠ منها لها مشابهاة مصنعة في المعمل والخواص الكيميائية الفيزيائية التي تتفرد بها هذه الزيولايتات بالإضافة إلى كثرة تواجدها طبيعيا في الرواسب ومادة الأصل البركانية جعل منها مواد ذات فائدة في العمليات الصناعية والسعة التبادلية الكاتيونية في الزيولايتات ناتجة عن إحلال الألومنيوم محل السليكون الذي يحدد حجم القناة ونوع الكاتيون المدمص وأوضحت دراسات في الصوبة وفي الحقل قدرة الزيولايتات على خفض إمتصاص Pb و Cd و Cu و Sr و Zn و Cs في النباتات .

ويتأثر إمتصاص الكاديوم بواسطة النبات بعوامل متعددة منها رقم pH الأرض والمادة العضوية الأرضية وملحية الأرض والتسميد ومحتوى التربة من الأكاسيد Sesquioxides (Oliver *et al.*, 1999) وأوضح عدد من الباحثين أن تراكم الكاديوم في النباتات يتأثر بنوع النبات وأنسجته .

العوامل المتعلقة بالأرض :

- ١- رقم pH .
- ٢- التسميد .
- ٣- تملح الأرض بين وقت وآخر .
- ٤- نظام الخدمة.
- ٥- إنتظام إضافة الكاديوم.
- ٦- المادة العضوية الأرضية.

- ٧- محتوى الأرض من الكاديوم .
٨- السعة الامتصاصية للأرض .
٩- حالة الأكسدة .
١٠- أثر العناصر الأخرى .
١١- تركيز الكلوريد .

أثر رقم pH الأرض :

يرى كرسستن وآخرون أن لرقم pH الأرض أثراً هاماً على إمتصاص الكاديوم فإضافة كربونات الكلسيوم للتربة لمعالجة حموضتها يقلل إمتصاص النبات للكاديوم ولو أن تأثيره تحت الظروف الحقلية غير واضح والإرتباط بين رقم pH الأرض ومحتوى الكاديوم فى النبات إرتباط سلبى لزيادة سعة إمتصاص القسم الصلب من الأرض للكاديوم فى رقم pH مرتفع وقد وجد (الكاسيد و شاردول ، ١٩١٠) أن إنتقال الكاديوم فى عدد من النباتات يقل عشر مرات عندما يزداد رقم pH الأرض من ٥ إلى ٧,٢ بمعدل درجة واحدة بينما المحتوى الكلى للأرض من الكاديوم لم يتأثر وبالتالي فإنه يبدو أن رقم pH الأرض ذو تأثير على كفاءة اليسر الحيوى للكاديوم .

وآثرت إضافات الزيولايتات أيضاً على خفض إمتصاص النباتات للعناصر الصغرى والكبرى مع زيادة فى تركيز الكلسيوم والمغنيسيوم فى أنسجة النبات فى أرض سلوفاكية وإنخفاض فى تركيز المنجنيز من ٩٣٣ إلى ٢٥٦ مجم/كجم وبالنسبة للأرض شديدة التلوث وفى التشيك خفضت إضافة الزيولايت الكاديوم والرصاص المتبادلين وكذا الزنك بنسبة ٤٣٪ و ٢٩٪ على التوالي .

غير أن تركيز كل من هذه العناصر فى القسم المتبقى زاد وأوضحت دراسات أخرى إنخفاضاً مماثلاً فى إمتصاص الكاديوم فى الخس بعد إضافة الزيولايت من مجموعة الفوبازيت وقام Rebedea بدراسة سعة تثبيت ثلاثة زيولايتات مصنعة

Y, P, 4A وقد أتضح أن كلا منها ذو سعة عالية بالنسبة للكاميوم والنحاس والرصاص والزنك في وجود تركيز منخفض في المحلول وأوضحت دراسات الصوبة قدرة الزيولايت على خفض تسمم الذرة ومنذ نحو ٣٠ سنة مضت أوضح Ames القدرة الإختياريّة للكاميوم clinoptilote للسيزيوم وزيولايتات خاصة أيضاً لها إختيار عالي لتبادل السترونثيوم حتى في وجود الكالسيوم والمغنسيوم ووجد (Tsetsishvili, 1995) أنه في حالة تواجد clinoptilite يمكن أن ينخفض إمتصاص السيزيوم والسترونثيوم والواقع أن نظائر Sr , Cs تعمل أغلب الإشعاع المنطلق من المفاعل النووي شرنوبل وقد زاد الإهتمام باستخدام clinoptilote clinprtilatete لمعالجة الأرض والإختبار للسيزيوم والسترونثيوم وبصفة عامة كان مرتفعاً في ظروف حامضية ضعيفة pH (5 - 6.0) ثم ينخفض كثيراً في pH منخفض نتيجة التناقص مع الهيدروجين على مواقع التبادل ووجود روابط قوية مثل Chelate المصنع EDTA أو السترات والتارتارات Tartarate يمكنها أيضاً خفض إدمصاص Cs , Sr وقد تناقص بعض العناصر مثل Ca , K على المواقع لتبادلها .

وأوضح (Alloway, 1995) أن محتوى السويس شاردر Surss Chard قد زاد بمعدل مرتين ٣,٩ مرة عندما إنخفض رقم pH الأرض من ٧,٤ إلى ٤,٥ على التوالي وأن إضافة كربونات الكالسيوم لرفع رقم pH لعدد من الأراضي إلى pH ٧,٠ أدى إلى إنقاص تركيز الكاميوم في الكرنب بمتوسط ٤٣٪ وتركيزه في الخس بنسبة ٤١٪ ولم يتأثر تركيزه في البطاطس .

أثر التسميد :

تحتوى العديد من أسمدة الفوسفور وكربونات الكالسيوم على العناصر الصغرى مثل الكاميوم الذي يزيد بالطبع محتوى التربة منه وحتى الأسمدة الخالية

من الكاديوم يمكنها أن تزيد تركيز الكاديوم في المحلول الأرضي بتأثيرها على رقم pH الأرض والقوة الأيونية ومعقدات الأيونات .

ويرى (لورنزو وزملاؤه ، ١٩٩٤) أن الأسمدة تزيد نمو النباتات وتؤثر على نمو الجذور والنتج وحركة العصارة ، ويتصحح نقص العناصر الصغرى خصوصاً الزنك قد ينخفض إمتصاص الكاديوم كما أن كفاءة إضافة الأسمدة ومصدرها قد يؤثر أيضاً على محتوى المحصول من الكاديوم .

أثر تملح الأرض :

الأراضي ذات الأملاح الكلوريدية يمكنها أن تزيد تراكم الكاديوم في الحاصلات (ماكلولين ، ١٩٩٤) فالتحكم في التملح ذو أهمية سواء للحفاظ على إنتاجية الأرض أو لتجنب تراكم مستويات عالية من الكاديوم في المحصول .

خدمة الأرض :

قد تؤثر خدمة الأرض على إمتصاص الكاديوم بشكل غير مباشر نتيجة للتأثير على نمو النبات وعلاقات الأرض بالماء وتوزيع الجذور . والتحول إلى نظام عدم خدمة الأرض قد يزيد أو ينقص أو قد لا يكون له تأثير على تراكم الكاديوم ويتوقف ذلك على الظروف البيئية (أوليفر ، ١٩٩٤) .

المعالجة بالطرق الفيزيائية :

تهدف هذه الطرق إلى فصل العناصر الملوثة للأرض عن حبيبات الأرض وتحصل على قسم ذي تركيز عالٍ من العنصر وذلك لمعاملته بالقسم الذي أزيل منه التلوث للتخلص منه أو لمعاملته معاملة مماثلة .

ومناقشة الدراسات الحديثة ولو أنها ليست كثيرة وتطبيقاتها تغطي طرقات هامة ومعظمها تعديل لطرق مستخدمة في المناجم حيث يستخدم الماء الجاري أو الهواء

لفصل الحبيبات ذات الحجم الصغيرة والأقل كثافة من الأرض عن الحبيبات ذات الحجم الكبيرة التي تترسب أسرع فطُرق الفصل تعتمد على الحجم والكثافة ودرجة قبول الماء على سطوح الحبيبات .

وتعتمد هذه الطرق على النخل والتقسيم المائي والطفو كما توجد نظم تستخدم عدة طرق بشكل متكامل .

طرق الدعك :

تستخدم هذه الطرق خلطاً ذا طاقة عالية حتى يقوم بإحتكاك ميكانيكي مع الأرض والماء وهذا الخلط ينتج عنه إحتكاك الجزيئات ببعضها في ظروف صلبة ينتج عنها تفتيت وتفريق الحبيبات ويزيل التفتيت طلاء حبيبات الأرض المفردة وينتج حبيبات ذات سطوح مفرقة ناتجة من تفتيت الجزيئات المتجمعة ويمكن إستخدام آلة للتفريق والإحتكاك في علبة غسيل التربة بعد إزالة الحبيبات ذات الحجم الكبير .

وإحتكاك أرض شديدة التلوث قد يركز الملوثات في حبيبات التربة أو يفصل حبيبات الأرض من سطح المعدن وبالتالي يزيد تأثير الفصل عن طريق كثافة الحبيبات ، والإحتكاك الشديد مع الفصل الآلي .

الطرق الفيزيائية المتكاملة :

المعالجة بالطرق الفيزيائية تلائم بشكل عام وحدات تجهيز المعامل فهذه العمليات تستخدم الفروق بين حجم الحبيبات وكثافتها وسطوحها وخواصها الأخرى لتحقيق الغسيل .

تأثير إضافات كبريتات الزنك وكبريتات الحديد على منجنيز الأرض

أوضحت النتائج أن إضافات كبريتات الزنك إلى الأراضي الرسوبية قد زادت المنجنيز الذائب في الماء + المتبادل وسهل الاختزال والمستخلص بواسطة EDTA ونتج نفس الاتجاه في حالة الأرض الجيرية غير أنه في حالة المستخلص بواسطة خلاص الأمونيوم أتجه المنجنيز نحو الإنخفاض .

والزيادة في منجنيز الأرض قد تعزى لزيادة تركيز الزنك المضاف الذي يمكن أن يحل محل المنجنيز في مواقع التبادل وإستخدم (Rasi A. and Miller 1963) كبريتات الزنك لإستخلاص المنجنيز باعتبار أن الزنك يستطيع أن يحل محل المنجنيز في التكوين العضوي وكان معامل الارتباط بين المنجنيز الذائب + المتبادل وسهل الاختزال والمستخلص EDTA في الأراضي الرسوبية + ٠,٤٥ و + ٠,٧٥ و + ٠,٧٩ على التوالي ، بينما في حالة الأراضي الجيرية كان - ٠,٨٦ و + ٠,٨٦ و + ٠,٧٥ على التوالي .

وأوضحت النتائج أن إضافات أملاح الحديدوز إلى الأراضي الرسوبية أو الجيرية قد زادت جميع صور المنجنيز المستخلص وكانت الزيادة في حالة الأراضي الرسوبية أعلى منها في حالة الأراضي الجيرية .

وأملاح الحديد قد يمكنها أن تؤثر على مقدار منجنيز الأرض الميسور للنبات بإضافات من أملاح الحديدوز إلى الأرض يمكنها أن تختزل المنجنيز الثلاثي Mn^{3+} والرابعي Mn^{4+} إلى المنجنيز الثاني وهو أكثر يسرا للنبات .

ووجدت Boken أن يسر المنجنيز الأرضي والمضاف قد زاد عندما أضيفت كبريتات الحديدوز إلى الأرض ووجدت أن كبريتات الحديدوز يمكنها أن تعمل

كعامل إختزال فى المحاليل القاعدية التأثير ومن الطبيعي إعتبار أن تأثير المنجنيز الذي لوحظ فى تجارب القصارى نتيجة إضافة كبريتات الحديدوز ناتج أساسياً من إنطلاق المنجنيز الميسور نتيجة إختزال أكاسيد عالية وأشارت إلى أن تأثيراً مماثلاً على المنجنيز يوجد عند إستخدام عامل مختزل مثل هيدروكوينون وأوضحت أن مقادير المنجنيز التي إنطلقت من الأرض بواسطة مقادير مكافئة من كبريتات الحديد والهيدروكوينون كانت متقاربة ، وبالتالي فمن الناحية الزراعية يمكن أن يخفض تأثير نقص المنجنيز فى الأرض المحتوية على مقادير عالية من المنجنيز المختزل بإضافة كبريتات الحديدوز .

تأثير البوتاسيوم على يسر المنجنيز للنباتات :

أوضح (Quellelle and Cheng, 1668) أن كلوريد وكبريتات البوتاسيوم قد زادت إمتصاص البطاطس للمنجنيز وزادت شدة أعراض التسمم بالمنجنيز بينما أدت كربونات البوتاسيوم إلى نقصها وحصل جاكسون على نفس النتائج عام ١٩٦٦ على نبات الذرة السكرية كما إتضح (لبول و جون) أن زيادة إضافة البوتاسيوم قد زادت نسبة المنجنيز وبالتالي يمكن القول إن أحد وظائف البوتاسيوم هى زيادة حركة المنجنيز فى النبات ووجد ماندل و Ttewari (١٩٧٠) أن زيادة إضافات البوتاسيوم فى تجارب القصارى ونباتات فول الصويا فى أرض عوملت بكربونات الكلسيوم (Lime) وأخرى لم تعامل به فى أرض رملية حامضية لم يكن له تأثير معنوي على محتوى النبات من المنجنيز ولكنه خفض محتوى النبات من الموليبيدوم .

إدمصاص الرصاص في الأرض* :

أضيفت تركيزات متزايدة من الرصاص في صورة نترات الرصاص وتم إترانها مع عينات من ثلاث أراضي مختلفة تحت ٣ درجات حرارة مختلفة . ثم قدر الرصاص المتبقي في المحلول ومنه - بالطرح - عرف مقدار الرصاص المدمص ووفقت معادلات لاتجومير وفرندليخ مع النتائج .

١- وقد إتضح أن كلا المعادلتين تمثل إدمصاص الرصاص في الأراضي .

٢- تزايدت قيمة K_f في معادلة فرندليخ التي تمثل السعة الإدمصاصية للأراضي مع زيادة درجة الحرارة وكانت بين ٣١,٨ ، ٧٢,٣٤ ملليمول رصاص/كجم أرض .

وكانت قيمة n في المعادلة أيضا من ٢,٠٤ إلى ٢,٧٢ للأراضي الثلاثة وباستخدام معادلة لاتجومير كانت قيم "b" التي تمثل السعة الإدمصاصية العليا للأرض ووجد أنها ٤٣٥,٧٣ ، ٧٧٣,٥٨ ملليمول/كجم أرض .

وكانت قيمة "b" للأرض الغنية بكاربونات الكالسيوم أعلى من قيمتها في الأرض الرملية وذلك لأن كاربونات الكالسيوم بالأرض قد ترسب كاربونات الرصاص . وقد ارتفعت قيمة "b" وهي السعة الإدمصاصية العليا بارتفاع درجة الحرارة للأراضي الثلاث .

* إعتدنا في عرض هذا الموضوع على رسالة الدكتوراة الخاصة بالسيد د. جمال محمد الشيبيني بإشراف أ.د. عبد المنعم بليغ و أ.د. السيد أحمد الخطيب (١٩٨٩) .

وبالنسبة لقيمة "K" التي تدل على إتجاه تزايد إدمصاص الكاتيون على سطح الأرض بزيادة درجة الحرارة لكل أرض وقيمة K للأرض الغنية في كربونات الكالسيوم كانت أعلى في الأرض الطينية والأرض الرملية وتراوح بين ٠,٠٠٩ و ٠,٠٨٦ ويمكن حساب السعة الإدمصاصية العليا من معادلة لاتجومير وهو ما يعتبر ميزة لهذه المعادلة .

دراسة كينيتيكية Kinetics الإدمصاص :

قام الشيبيني (١٩٨٩) بدراسة حركة إدمصاص الرصاص على الأراضي الثلاث بعد معاملتها بستة مستويات من الرصاص (٠,٢١ ، ٠,٤٨٣ ، ٠,٩٦٥ ، ١,٩٣٠ ، ٣,٨٦١ ملليمول رصاص/لتر مدداً متتابة من دقيقة واحدة حتى ٢٤ ساعة حتى الوصول إلى حالة الإئزان لكل أرض وأجرى ذلك على درجات حرارة مختلفة (٢٥ ، ٣٥ ، ٤٥° م) ووفقت معادلات رياضية مختلفة على النتائج التي حصل عليها .

وإضح أن أكثر المعادلات نجاحاً لوصف كينيتيكية (حركية) إدمصاص الرصاص في الأرض هي معادلة الرتبة الأولى First order equations حيث أنها كانت أقل المعادلات المستخدمة في الخطأ القياسي .

زاد معدل إدمصاص الرصاص بزيادة درجة الحرارة وانخفض بزيادة التركيز الابتدائي المستخدم . زاد الإدمصاص في الأرض الغنية بـكربونات الكالسيوم عنه في الأرض الطينية والرملية حيث تراوحت قيمة معامل الإدمصاص على النحو التالي :

الأرض الغنية بـكربونات الكالسيوم	$3,16 \times 10^{-1}$ و $87,88 \times 10^{-1}$	لكل دقيقة
الأرض الطينية	$2,42 \times 10^{-1}$ و $15,03 \times 10^{-1}$	لكل دقيقة
الأرض الرملية	$1,46 \times 10^{-1}$ و $8,48 \times 10^{-1}$	لكل دقيقة

وفى دراسة كينيتيكية Kinetic حركة إنطلاق الرصاص من الأرض desorption kinetics أستخدم الشينى مطول نترات البوتاسيوم ٠.١ مول وأستخدمت نفس المعادلات السابقة فى إختبار الإدمصاص وإتضح من النتائج :

١- إدمصاص الرصاص على الأرض الغنية بكاربونات الكالسيوم تفاعل غير عكسي حيث لم يتمكن من إسترجاع الرصاص المدمص وقد يعزى ذلك إلى إحتمال ترسيب كاربونات الرصاص .

٢- نجحت معادلة الإنتشار - الرتبة الأولى فى وصف حركية إسترجاع الرصاص مما يدل على أن للإنتشار دوراً فى حركة إنطلاق الرصاص من سطوح حبيبات الأرض .

حسبت بعض مؤشرات الديناميكية الحرارية لتفاعلات الإدمصاص وعكس الإدمصاص حسب Thermodynamic parameters لتفاعلات الإدمصاص وعكس الإدمصاص بأستخدم معادلات ΔS , ΔH , ΔG , E_a وذلك بالنسبة لتفاعلات الإدمصاص وعكس الإدمصاص وأظهرت النتائج الآتى :

١- زيادة جهد التنشيط E_a لتفاعلات الإدمصاص عنها فى تفاعلات عكس الإدمصاص .

٢- قيم ΔG بالنسبة لتفاعلات الإدمصاص وعكس الإدمصاص قيم موجبة وتراوح بين ٨١,١٦ و ٨٩,٢٠ كيلو جول/مول .

٣- من قيم ΔH بالنسبة لتفاعلات الإدمصاص إتضح أن التفاعلات هي تفاعلات ماصة للحرارة بعكس تفاعلات عكس الإدمصاص فهي تفاعلات طاردة للحرارة .

إستخلاص الرصاص الميسور للنبات :

أستخدمت فى هذه الدراسة ٢٤ عينة سطحية مختلفة الخواص ومن مناطق مختلفة وأستخلصت العينات بأستخدم سبعة مستخلصات هي نترات البوتاسيوم

١ جزيني (1 mol) - حامض نيتريك جزئى :

1M NH_4HCO_3 - 0.005 DTPA 0.1M EDTA , OM DTPA - M1 1M NH_4 OAC

وزرعت حبوب الفول والقمح في كل من الأراضي السابقة (بدون إضافة الرصاص ومع إضافة الرصاص) بطريقة مشابهة لطريقة نيوباور ثم قدر الرصاص في النباتات بعد ٢١ يوم من الزراعة وعوملت القيم المتحصل عليها بالمستخلصات المختلفة والممتصة بواسطة النباتات عدة معاملات رياضية . وأوضحت النتائج :

١- الرصاص المستخلص بواسطة حامض النترريك 1M كان أعلى كمية من الرصاص بالمقارنة مع المستخلصات الأخرى المستخدمة وذلك في حالة الأرض غير المعاملة بالرصاص بينما المستخلصات - 1M NH_4 NO_3 , 0.1 M DTPA , 0.00 OM DTPA , قد استخلصت كميات أعلى من الرصاص بالمقارنة مع المستخلصات الأخرى وذلك في حالة الأرض المعاملة بالرصاص .

٢- أتضح وجود علاقة ذات أهمية بين قيم الرصاص المستخلص وبعض خواص الأرض أهمها المادة العضوية وكربونات الكالسيوم والكاتيونات المتبادلة .
٢- أمكن استخدام معادلات الارتداد المتعدد للتنبؤ بالكمية المستخلصة لكل مستخلص من معرفة خواص الأرض وكانت المعادلة الخاصة بمستخلص DTPA هي أفضل المعادلات .

٤- كانت قيمة الرصاص التي امتصها الفول أعلى من نظيرتها في نبات القمح .
٥- أمكن باستخدام قيم مستخلص DTPA , 1M HNO_3 التنبؤ بحوالي ٧٠٪ من الرصاص الممتص بواسطة نبات القمح أما في الفول فقد أمكن التنبؤ بحوالي ٧٠٪ من الرصاص الممتص بالمستخلص بواسطة , 0.05 MDTPA , 1M NH_4 OAC .

المعادلات التي تمثل الرصاص المستخلص من الأراضي المعاملة بالرصاص وغير معاملة

الارتباط	المعادلة	المعاملة بالرصاص
٠٠ ٠,٥٤٠	٠,١٩٩٥ + M ٣,٢٠١٩ - ١٢,١٦٨ -	١ صفر
٠٠ ٠,٩٠٠	٣,٤٥٤ - pH ٧,٩٧٣ + ١١٦,٣٨١ -	١ جزئي نترك
٠٠ ٠,٦٨٠	٠,٠٤١٢ - مادة عضوية - ١,٧٥ + ٣,٠٥٩ =	١ جزئي بون أم
٠٠ ٠,٦٢	٠,١٦٠ + لو توصيل كهربائي + ٠,٩٢ + ٠,١٢٠ =	١ جزئي بون أم
٠٠ ٠,٧٢٠	١٠,١٢ + مادة عضوية + ٠,٣٣٩ + ٠,٨٥٧ =	١ جزئي NH ₄ OAC
٠٠ ٠,٦٦٩	٠,٢٠٩ + ص ٠,١١٢ - ٢,٢٣٦ =	١ جزئي
٠٠ ٠,٦٨٣	clay ٠,٠١٨ + pH ١,٣٨٩ - ١٣,٧٧٩ =	١ جزئي DTA
٠٠ ٠,٧١٥	OM ١١,٨٠٥ - Ca CO ₃ ٠,٩٩١ - ١٥٢,٤٢٩ =	١ جزئي DTA
٠٠ ٠,٨٨٠	clay ٠,٠٠٩ + OM ٠,٣١٣ + ٠,٧٨٥ =	٠.000M DTPA
٠٠ ٠,٦٩٠	Ca ٢,١٧٣ OM ١,٢٦٢ - ١٥٣,٦٧٩ =	٠.000M DTPA
٠٠ ٠,٥٧٠	OM ٠,٩٥٦ + EC ٠,١٦٧ - ١,٢٣١ =	DTPA + NH ₄ NCO ₃
	١٠,٨٨٤ + Mg ٢,٠٦٧ - ١٤٣,٧٨٧ =	DTPA + NH ₄ NCO ₃

Significant at 0.05 and 0.1 respectively

K exch. K, Mg : exch. Mg Ca : exch. Ca

P Na HCO₃ exch. acceptable

المعالجة الحيوية :

أصبحت هذه الطريقة شائعة للتخلص من الملوثات العضوية فاستخدام الكائنات الدقيقة لتحويل الملوثات المعدنية مثل Se لقيت إهتماماً كبيراً فى الوقت الحالى لمعالجة الأرض الملوثة وتؤدى المعالجة الحيوية إلى تغيير حالة أكسدة Se ليتحول إلى صور أقل يسهل للنباتات أو إلى تساميه (تطايره) أو ترسيبه .

وعرف Se بأنه يتحول إلى حالات عديدة من الأكسدة والإختزال تنتج عن الكائنات الدقيقة التى تؤثر مباشرة فى حالة الأكسدة وفى سلوكه فى البيئة .

وطبيعة إختزال Se يمكن أن تكون بحيث أن إختزال مركبات Se كطرف إلكترون مستقبل فى تمثيل الجهد energy metabolism أو أن يكون تمثيلاً عندما تختزل مركبات Se ويستخدم كمصدر غذائي ويمكن إعتبار (Mc Cready *et al.*, 1966) أول من أقترح أن إختزال السيلينيات Selinite إلى عنصر Se عن طريق الإختزال غير التمثيلي يمكن أن يكون آلية مساهمة لأنها تمكن السالمونيلا من مقاومة تركيزات عالية من السيلينايت أكثر من الكائنات الدقيقة الأخرى وآلية الإحتمال والمقاومة لتركيزات Se بالنسبة للكائنات الدقيقة التى عزلت من أراض ذات Se عالى كانت قدرة هذه الكائنات الدقيقة على إختزال Se إلى حالة العنصر ومن بين الكائنات الدقيقة التى يمكن عزلها من أرض طينية وطمينية بنسبة ١١٪ الفطر و٤٨٪ أكتينومييسيتس actinomycetes و١٧٪ بكتريا قادرة على إختزال السيلينايت Selenite إلى عنصر Se وأشار (بوسينيا وإسكندر ، ١٩٧٢) إلى أن إختزال مركبات Se نتيجة نشاط ميكروبي قد زاد بإضافة مصدر كربونى ولم يلاحظ نشاط كيميائى مماثل فى الأراضى المعاملة بالبخلر .

ونتيجة للتشابه الكيميائي بين السيلينيوم والكبريت فكثير من التحولات الكيميائية الحيوية للسيلينيوم Se اعتبرت تفاعلات غير متخصصة توصلها إنزيمات ذات صلة بالكيمياء الحيوية للكبريت على أي حال فقد وضح الآن أن بعض الكائنات الدقيقة قد أنتجت آليات كيميائية حيوية لا تتصل بالكبريت ليستخدم Selenate وهى أكثر الصور الأهم من Se المؤكسدة فى الطبيعة كطرف إلكترون مستقبل وقد أوضح Orem land وزملاؤه (١٩٩١) أن Selenate البكتريا التى تتعيش مع سيلينات قليلة فى الطبيعة وتعمل حتى فى أراض زائدة التملح وتفاعلات الإختزال لا تتأثر بتركيزات الكبريتات على أى حال إذا أختزلت السيلينات Selenate بالكبريتات فإن تواجد الكبريتات يمنع إختزال السيلينات .

وعزل Thauera selenatis من ماء الصرف الملوث بالسيلينيوم فى كاليفورنيا (سان يواقيم) هو الموقع الذى تم فيه دراسات مكثفة للكبريتات المختزلة ودراسات الميكروبات المختزلة للسيلينات وهى تحتفظ بالجهد للنمو بإدماج الخلات المؤكسدة مع إختزال السيلينات Selenite أساسياً إلى السيلينيوم فى وجود السيلينات والفترات الناتجة من إختزال السيلينات إلى عنصر Se .

ويوجد ميكروب غير هوائى آخر ينتفس أله Selenate يعرف بـ SES-3 وينمو فى بيئة خاصة مع اللاكتات Lactate كإلكترون معطى والإلكترون مستقبل .

ومن نتائج الدراسات التى أجريت خلال السنوات الأخيرة أقرحت عدة تقنيات للمعالجة الحيوية للسيلينيوم .

ويرى بعض الباحثين أنه من الصعب مقارنة تأثير تقنيات مختلفة لإختلاف الظروف على أي حال فالمظهر العام هو معاملة الماء الملوث قبل التخلص منه وتتضمن معاملة أولية كخطوة لإزالة أنيونات النتروجين الأوكسجينية فيمرر الماء على نظام يحتوى ميكروبات تختزل السيلينات Selenate وبعد تثبيدها فإن هذه

التقنيات لها قدرة بحيث يمكن أن تكون إقتصادية وطريقة المعالجة الحيوية التي اقترحها Macy عام (١٩٩٩) توفر تحسيناً لطريقة Squire وزملاؤه (١٩٨٩) ويتكون من السيلينات في وقت واحد باستخدام إنزيم إختزال طرفي مختلف وفي الظروف الملائمة في مفاعل حيوي (من ناحية الـ pH وتركيز الأمونيا) في ٢٨٦ يوماً و Thselenatis أختزلت السيلينات و السيلينيت Selenite في ماء الصرف المحتوى على ٣٥٠-٤٥٠ mg Se /لتر إلى تركيز متوسطه ٥ mg Se /لتر وأختزلت النترات من تركيز ٢٦٠-٢٨٠ مجم N/لتر إلى ١٠ مجم N/لتر والعملية ذات درجات من المعالجة الحيوية وتستمر إزالة السيلينيوم وإستخدام البكتيريا والفطر Algal-bactecial Se removal ABSRS لإزالة Se والنترات من ماء الصرف وقد إقترحها Lunquist (١٩٩٩) والنظام مسجل بأسم Oswald Process ونمو الألجى الهوائي يزيل النترات إلى أقل من ١٠ مجم N/لتر في وحدة anoxic في معلق الكتلة قبل إضافة $Fe Cl_3$ كلوريد حديدك لترسب الـ Se في ماء الصرف بإختزاله من ٢٠٠ mg /لتر إلى ٧-١٢ mg /لتر وقد سجل Cremland أيضاً طريقة أخرى وفي طورها الأول يزيل الألجى تركيز النترات في الماء الملوث إلى أقل من ١ ملليمول في ظروف هوائية ثم يمرر الماء على مفاعل حيوي يحتوى anoxic سيلينات بكتريا قادرة على إستخدام السيلينات في التنفس الجيد وتختزل السيلينات إلى Se راسب وعموماً فإن تركيزات Se أعلى من ٥٠مجم/لتر في صورة سيلينات قد تم إختزالها إلى أقل من ٠.٢مجم/لتر في ٧ أيام من الحقن .

وتعتمد طريقة Owens (١٩٩٧) على إستخدام الإختزال غير الهوائي للسيلينات إلى عنصر Se ولا يتم إختزال Se إلا بعد إستهلاك النترات وبعد إستهلاك النترات يحدث إختزال Se على درجات من السيلينات إلى السيلينيت إلى عنصر Se .

معالجة التلوث باستخدام النباتات :

إستخدام النباتات لمعالجة تلوث الأراضي بالعناصر الثقيلة تقنية حديثة ذات احتمالات لتطهير المواقع الملوثة ، وقد إتضح أن هذه التقنية ذات أهمية سواء على مستوى التجارب أو على نطاق واسع وتلائم أكثر المواقع ذات التلوث غير العميق (أقل من عمق ٥ م) والملوثات المضادة للماء hydrophobic مثل مركبات BTEX (Benzene Toluene Ebezene and Xylene ethy) من المذيبات المكلورة Chloronated ومركبات فضلات ذخيرة ammuniton أو الزيادة من المغذيات .

آليات المعالجة النباتية :

يعالج التلوث بواسطة النباتات عن طريق أربع آليات :

- أ - الإمتصاص المباشر والتراكم ومنتج المركبات العضوية الطيارة .
- ب- إطلاق العصارة release والأنزيمات .
- ج- الإسراع بمعدنة سطح تلامس منطقة الجذور بالتربة .

إستراتيجيات المعالجة بالنباتات :

أوضح هوانج وزملاؤه (١٩٩٧) أن المعالجة النباتية تتكون من ٣ إستراتيجيات :

- الاستخلاص النباتي :

إستخدام نباتات تجمع العناصر التي يمكن أن تنقل وتتركز العناصر من الأرض إلى الأجزاء القابلة للحصاد من الجذور والمجموع الخضري فوق سطح الأرض .

- تثبيت النباتي :

إستخدام النباتات في معالجات الأرض يخفض يسر العناصر الثقيلة السامة في الأرض لمنع دخولها في الماء الأرضي وسلسلة الغذاء .

- الحنق :

إستخدام جذور النبات لامتنصاص وتركيز وترسيب العناصر السامة من المحلول الأرضي الملوث .

حدود الطريقة :

يواجه الباحثون العاملون في مجال المعالجة النباتية بعض احتمالات تحدد هذه الطريقة ، فهم لا يزالون محتاجين لتأكيد أن الملوثات التي يمكن أن تتراكم في الأوراق تتخلص منها خلال التساقط في الخريف أو تجمع في خشب الوقود وقد يصعب إيجاد النمو الخضري نتيجة السمية في الأرض أو تحرك الملوثات من الموقع بالإرتباط مع عصارة النبات وهي حالة مثيرة للإهتمام غير أنه حتى اليوم لم تلاحظ هذه المشكلة .

في بعض الحالات قد تؤدي بعض الموانع إلى عدم السماح للملوثات بأن تظل في مواقعها حتى لو منع الغطاء النباتي الأرضي فالعلاج النباتي مؤثر في المواقع غير العميقة الملوثة حيث يمكن معاملة المغذيات والملوثات العضوية في منطقة الجذور بواسطة امتصاص الجذور ولو أن مواقع عميقة ومواقع من الماء الأرضي وملوثات الماء الجوفي العميق أو تجمعات الماء المنصرف يمكن معالجتها بضخها وباستخدام الري بالتقيط في حالة زراعات الأشجار .

وقد أتضح أيضاً أن إنحلال المواد العضوية ذات الصلة بإنزيمات النباتات سريع حتى أن إنطلاق الكيماويات من الأرض قد يصبح عاملاً محدداً ومدققاً ولذا فإن العلاج بالنباتات قد يحتاج إلى وقت أكثر لتحقيق تنظيف المواقع أكثر من الطرق البديلة (الحفر والنقل والردم) خصوصاً بالنسبة للملوثات المضادة للماء التي ترتبط بقوة مع سطوح حبيبات الأرض .

تجميع العناصر فى النباتات :

درس تجميع العناصر فى تجارب حقلية وفى الأوعية فى شمال فرنسا بجوار مصانع صهر المعدن فى أوبى Auby بفرنسا (Anderson et al.) وفى نيوزيلندا ويذكر أندرسون وزملاؤه أن النباتات التى أستخدمت فى هذه الدراسات هى :

و Arrhena therum elutias و Berkheya Coddii Silene huimilis و Cardaminopris balleri و brassica juncea و Thlaspi caerulescens.

ويعرف أندرسون وزملاؤه تجميع العناصر فى النباتات بأنه تقنية أستخدمت فى المراجع كوسيلة لعلاج الأرض الملوثة بالعناصر الثقيلة وهذه الوسيلة تعتمد على استخدام نباتات عرف عنها إنها مجمعة للعناصر وهى النباتات التى تجمع فيها من العناصر نحو ١٠٠ مرة قدر ما تجمعها النباتات التى لا تجمع العناصر النامية تحت نفس الظروف .

والنباتات المجمعة للعناصر نباتات ذات معدل نمو بطئ وقليل مما يؤدى إلى بطء معدل إمتصاص العناصر وبالتالي التخلص من تلوث الأرض والنباتات المجمعة للعناصر تستطيع أن تجمع عدداً محدوداً من العناصر ويوجد العديد من العناصر لم يعرف أنه يوجد نباتات لها القدرة على تجميعها .

من أجل ذلك فإن تقنيات معالجة تلوث الأراضى بالعناصر باستخدام النباتات المجمعة بها وذلك بإضافة المادة الكيميائية إلى الأرض التى تقوم بإذابة العنصر المقصود غير الذائب وآلية إمتصاص العنصر المذاب لازالت موضع نقاش فالعنصر "المحلول" chelated كله يمكن أن يمتص بواسطة الجذور ثم ينقل إلى الجذع أو أن العنصر المحلول يمكن أن ينحل عند تلامس الجذور مع سطوح حبيبات التربة وبالتالي يمتص أيون العنصر منفرداً.

وقد نشر تجميع العناصر أولاً عن تجميع الرصاص في نبات الذرة باستخدام صورة ذات بروتون Protonated form من مادة الخلب (EDTA) Ethylene Diamin Thelatiny agrnt acetiacid وأحدث إضافة لقائمة المواد التي تريد تجميع العناصر هي الذهب ولم يوجه جهد هام إلى طور العنصر الثقيل الذي يلوث البيئة .

التعرف مسبقاً (التنبؤ) بتأثير العناصر على الأنواع الحية والجماعات والنظم البيئية غير ممكن في الوقت الحاضر لنقص الفهم الكمي للعوامل التي تؤثر على يسر هذه العناصر . فاليسر للنباتات يحتاج لمعالجته بطريقة ديناميكية مبنية على العملية الكيميائية الفيزيائية .

ويذكر Peijnenburg أن جودة الأهداف البيئية بالنسبة للمواد السامة تتبع من مخاطر التفكير حيث تعني المخاطر مدى الأثر الضار وهي الهدف من تقييم مخاطر التسمم البيئي للتفريق بين الأرض والرواسب التي قد تنتج أو لا تنتج آثاراً.

وفي حالة العناصر تختلف تركيزاتها الكلية في الأراضي والرواسب ولا تستجيب الكائنات للتركيزات الكلية ولذا فعوامل جودة الأرض المبنية على التركيزات لا يتوقع منها أن تتنبأ بالآثار الحيوية والكمية الكلية من أية مادة لا تعنى أنها سامة لأنها قد تكون جزئياً غير ميسورة لإمتصاص الأحياء لها . وهذا قد لا يكون ذا أهمية إذا كان اليسر عاملاً ثابتاً غير أن عدداً من خواص الأرض يؤدي إلى درجة يسر شديدة التغير للمركبات بالنسبة للأحياء في مختلف أنواع الأرض ولذا فمن الضروري أخذ هذه الاختلافات في الاعتبار حتى يمكن تحسين درجة التنبؤ وبالنسبة للمركبات العضوية المضادة للماء فقد تحقق ذلك إلى حد كبير وتأكيد ذلك بإيجاد طريقة لجعل العنصر الملوث تركيزاً عادياً بالنسبة للكربون

العضوي الموجود في النظام وبالنسبة للأراضي كان التفكير قليلاً في العوامل التي تؤثر على يسر العناصر ومن الضروري إيجاد طرق تصف وصفاً كمياً ووصفاً للإختلافات في اليسر .

النباتات ذات قدرة خاصة لتجميع العناصر :

الهدف من الإستخلاص بالنباتات هو خفض مستويات العناصر في الأرض إلى مستويات مقبولة في خلال فترة زمنية مقبولة ولتحقيق هذا الهدف تحتاج إلى استخدام أنواع من النباتات أو أصنافها ذات قدرة على تجميع العناصر بمقادير هامة (١٪ في الأوراق) وتنتج أكثر من ٢٠ طن/هكتار سنوياً وهذه الإستراتيجيات تتوفر في نباتات مثل :

Pisum sativum, Helianthus annuus, Brassica juncea, Thlaspi rotundifolium

وأقترح Baker أن يسمى هذه النباتات *Hyperaccumulators* التي تستطيع أن تركز النيكل إلى أكثر من ١٠٠٠ ميكروجرام /جم (٠,١٪) في أوراقها الجافة .

وهذا الحد (١٠٠٠ ميكروجرام/جم) أستخدم أيضاً ليحدد الإمتصاص غير العادي من النحاس والكوبلت والرصاص بينما بالنسبة للزنك والمنجنيز يرتفع هذا الحد إلى ١٠٠٠٠ ميكروجرام /جم (١٪) لإرتفاع التركيزات الأساسية bakground لهذه العناصر أما بالنسبة للكاديوم فتركيز ١٠٠ ميكروجرام /جم في الورقة الجافة يعتبر نادراً وقد أستخدم ليمثل التراكم العالي .

تطبيق المعالجة النباتية :

أوضح Kumar أن جميع حاصلات جنس *Brassica* المختبرة قد جمعت الرصاص وأن بعض هذا الجنس جونسيا *juncea* ذو قدرة عالية لتجميع

الرصاص فى الجذور وينقلها إلى المجموع الخضرى (١٠٨٣ مجم رصاص/مجم مادة جافة فى الجذور و ٣٤,٥ مجم رصاص/مجم مادة جافة فى الأوراق) .

وكانت نباتات *Brassica juncea* و *Helianthus annuus* قادرة على تركيز الكاديومىوم المعداسى والكاديومىوم والنيكل والزنك والنحاس فى الأوراق بتركيزات ٥٤ و ٥٢ و ٣١ و ١٧ و ٧ مرات على التوالى من المحلول المحتوى على الكبريتات والفوسفات كسماد وهذه الأرقام بالنسبة للبراسيكا جونسيا ٦١ و ٥١ و ٣٣ و ١٥ و ٩ مرات على التوالى بالنسبة لعباد الشمس *Helianthus annuus* فاصلات *Brassica* وعباد الشمس *Helianthus annuus* ذات قدرة عالية لتمص العناصر الثقيلة من الأرض وتنقلها وتركزها فى جذورها .

تنفيذ المعالجة النباتية :

أوضح Kumor أن جميع حاصلات الـ *Brassicas* المختبرة قد جمعت الرصاص ولو أن بعض أصنافها كانت أشد من الأخرى فى تجميع الرصاص فى جذورها ونقله إلى المجموع الخضرى (١٠٨,٣ مجم رصاص لكل ١ جم مادة جافة من الجذور ونحو ٣٤,٥ مجم رصاص ١ جم مادة جافة من المجموع الخضرى) .

والنوعان *Brassica ymcex* و *Helianthus annuus* كانت قادرة على تركيز الكرميوم والكاديومىوم والنيكل والزنك والنحاس فى المجموع الخضرى بمعدلات ٥٤ و ٥٢ و ٣١ و ١٧ و ٧ مرات على التوالى من محلول محتوى على الكبريتات والفوسفات كسماد وهذه الأرقام بالنسبة للبراسيكا جونسيا ٦١ و ٥١ و ٣٣ و ١٥ و ٩ مرات على التوالى بالنسبة إلى الهينانتوس أنس .

والمحاصيل المرتبطة بالبراسيكا وعباد الشمس ذات قدرات غير عادية لتمتص العناصر الثقيلة من القسم الصلب من الأرض ثم تنقلها وتركز هذه العناصر في جذورها .

وقد وجد سولت وزملاؤه (١٩٩٧) أن لبادرات نبات المستردة الهندي الذي نما في محلول مهوى كانت قادرة على تجميع مختلف المعادن من ماء أضيف إليه الملوثات أعلى من التركيزات التي تحدث في حالة التلوث البيئي العادي فقد ركزت البادرات العناصر الثائية (الرصاص الستروتيوم والكاديوم والنيكل) بمعدل ٢٠٠-٥٠٠ مرة كما ركزت العناصر الأحادية مثل السيزيوم والعناصر المتعددة للتكافؤ مثل الكاديوم ١٠٠-٢٥٠ مرة من الماء الملوث صناعيا والمحتوى أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم والبوتاسيوم والكبريتات والفترات كما أزال البادرات أيضا الكاديوم من الماء الملوث بمعدل تركيز واسع .

ووجد دوشنكوف وآخرون (١٩٥٥) أن جذور عديد من النباتات النامية في المحاليل hydroponics مثل المسترد الهندي Brjunun وعباد الشمس Helianthus annus وحشائش مختلفة قد أزال العناصر السامة مثل Ni و Pb و Zn و Cu و Cd و Cv^{7+} من محاليل مائية ، وأزال جذور Bjuncen هذه العناصر بمعدل ١٣١-٣٦٣ مرة (بالنسبة للوزن الجاف) فوق التركيزات الأصلية للمحاليل .

ووجد Blaylock وزملاؤه أن تركيز المعادن في المجموع الخضري في النباتات التي تركز العناصر بشدة يمكن تقويتها باستخدام المعقدات الإصطناعية للأرض لتتشر تجمع الكتلة الحيوية وإمتصاص العناصر .

وأوضح Lasat وآخرون (١٩٩٨) أن الجذور الحمراء لنبات السيزيوم من الأراضي الملوثة ويبدو أن هذه القدرة غير عادية بالمقارنة مع النباتات الأخرى مثل المسترد الهندي وفاصوليا تبارى Tepary .

وجد Ebbs وآخرون (١٩٩٧) أن البراسيكا كانت أشد تأثراً في إزالة الزنك من الأرض من نبات *Caerulescene* : *Thlarp* فكانت إزالة الكاديوم مقارنة بالنسبة للنبات *Tcaerulesons* وأنواع البراسيكا وهذا الاختلاف في الشدة يرجع أساسياً للإنتاج الكبير للكتلة الحيوية في حالة البراسيكا في فترة زمنية قصيرة نسبياً وأنتجت أنواع البراسيكا نحو عشر مرات من الكتلة الحيوية وأوضح دوشنكوف Dushenkov وآخرون (١٩٩٧) أن جذور النباتات الأرضية يمكن استخدامها بكفاءة لإزالة اليورانيوم من مياه المجارى المائية وقد أمكن لبعض نباتات عباد الشمس ذات قدرة عالية على امتصاص اليورانيوم وقد أتضح بعد أن أختبرت لمعاملة المياه الملوثة وركز جميع اليورانيوم المزال من الماء في الجذور ومعاملات التجميع الحيوي على أساس نسبتها لتركيزات اليورانيوم في الجذور بالنسبة لتركيزاته من الماء وصلت إلى ٣٠٠٠٠ .

وتوجد مزايا متعددة في استخدام تجميع العناصر في النباتات لإزالة المعادن من الأراضي الملوثة بأقل كلفة وإمكان استخدام أجيال متوالية من النباتات وإمكان استخدامها في مدى واسع من العناصر السامة والمشفعة وبأقل اضطراب ممكن في البيئة وتجنب المخلفات الثانوية وكذا قبول المجتمع لها .

ونشير فيما يلي إلى الدراسة التي قام بها الخطيب وزملاؤه (٢٠٠٠) في هذا المجال فاستخدموا نوعين من الأراضي الجيرية لها خواص متشابهة لكنهما

مختلفتان في ملحيتهما ، واحدة من منطقة جاناكليس بمحافظة البحيرة ذات EC = ٢٠,٥ دس/م والثانية من حوش عيسى من قرية السدفوب البحري بمحافظة البحيرة وكانت ملحيتهما EC = ١٠,٨ دس/م وجفت العينات ونخلتا خلال منخل ٢مم وخزن في علب محكمة ثم وصفت العينات كيميائياً وأضيف لكل عينة ٤٠٠مجم كادميوم في صورة كد كل٢ ثم شبعنا بالماء وجفت على درجة حرارة الغرفة (٢٥م) وخلطت جيداً وأجرى الترطيب والتجفيف والخلط عدة مرات لكل عينة للتأكد من الوصول لحالة الإتزان ما بين ١١ Kd المضاف والتربة .

إستنزاف الكادميوم في الأرض بواسطة نباتات عباد الشمس :

تزيل نباتات عباد الشمس من المحلول الأرضي بكفاءة في مدى واسع من تركيز الكادميوم في المحلول الأرضي (٧,٦٦ - ٢٥,٢مجم/لتر) فتركيز الكادميوم في المحلول الأرضي لأرض جاناكليس ٨ ملليمول/كجم EDTA إنخفض من ٢٥,٢مجم/لتر إلى ١٣,٢٤مجم/لتر وقد أزلت نباتات عباد الشمس نحو ٤٨٪ من كادميوم المحلول الأرضي خلال ٨٠ يوماً من الزراعة وفي أرض جاناكليس المعالجة بحامض الستريك بمعدل (٢ ملليمول/كجم) أزلت نباتات عباد الشمس ٥٩,٩٪ من كادميوم المحلول الأرضي خلال ٨٠ يوماً من الزراعة وزيادة تركيز الكادميوم في المحلول الأرضي نتيجة زيادة مستوى حامض الستريك (٨ ملليمول/كجم) زاد إزالة الكادميوم من المحلول الأرضي بواسطة نباتات عباد الشمس ونتائج أرض حوش عيسى أيضاً أعطت نتائج مماثلة .

وبصفة عامة فإن النسبة المئوية للكادميوم الميسور للنباتات والمستخلص EDTPA ونترات المغنيسيوم والكادميوم الموجود في المحلول الأرضي أمكن إزالته بعد ٨٠ يوماً من الزراعة وقد زاد بزيادة المادة العضوية التي تكون معقداً

مع الكادميوم ومن الواضح أن نباتات عباد الشمس أستزفت معنوياً الكادميوم القابل لليسر (labile) وهذا المقدار لم يتجدد مباشرة بواسطة حركة المادة الملوثة من مواقع غير قابلة لليسر وأستخدم هامون وآخرون (١٩٩٨) تقنية التجفيف بالعناصر المشعة وأوضح أن نسبة الكادميوم المضاف قد تواجدت في المقدار غير الميسور في الأرض وزيادة على ذلك فالدليل على أن الكادميوم يمكن تقييده في الأرض أدى إلى اقتراح أن تقليل الأضرار الصحية الناتجة عن التلوث الأرضي قد يكون من غير الضروري أن يحقق خفضاً كبيراً لتركيز الكادميوم في الأرض مادامت المعالجة قد خفضت إستزافاً للمقدار الميسور من العنصر في الأرض .

وقد أنهى الخطيب وزملاؤه دراستهم بالآتي :

- ١- أن العوامل العضوية التي تكون معقدات ذائبة التي أختبرت يمكن أن تمنع عاملين محددين بالنسبة للإستخلاص النباتي للكادميوم من الأرض الملوثة .
- ٢- الأثر الناتج عن فصل الكادميوم المدمص من الأرض إلى المحلول الأرضي يتوافق مع تركيز الكادميوم في الجزء الخضري للنبات .
- ٣- أستزفت نباتات عباد الشمس الكادميوم الميسور في الأرض ولم يتجدد هذا الكادميوم الميسور بتحركه من موقع إلى آخر .
- ٤- من الممكن أن يتراكم الكادميوم في أوراق النبات في صورة معقد عضوي وقد أمكن إثبات ذلك بالنسبة للزنك ولو أن مزيداً من الدراسة لازالت مطلوبة لفهم الآليات التي تدخل في حركة الكادميوم في صورة عضوية وتجميعها .






٤- يمكن استخدام معامل التركيز الحيوي (BCF) bioconcentration factor للدلالة على تراكم العناصر في النبات وارتفاع BCF لنباتات عباد الشمس بالنسبة للكاديوم في تركيزات منخفضة في المحلول الأرضي ذو أهمية في المعالجة النباتية إذ تكون العملية أكثر إقتصادية كنتيجة لقلّة المادة العضوية التي تكون المعقد والتي يجب إضافتها إلى الأرض .

٥- حامض الستريك هو أكثر المواد المعالجة كفاءة في فصل الكاديوم من حبيبات التربة إلى المحلول الأرضي وبدء تراكمه في النباتات .











٦- لحامض الستريك مزايا متميزة كمعالج للأرض لإستخلاص الكاديوم فهو قابل للإنحلال الحيوي إلى ك⁺ و ماء وإنحلاله السريع يجعله معالجا نموذجيا للأرض كما أن ثمنه منخفض ويمكن الحصول عليه كمنتج صناعي مما يجعل عملية الإستخلاص النباتي كعلاج للأرض الملوثة بالكاديوم إقتصادية .











REFERENCES











Theses :

-  El-Sayed, Ahmad El-Khatib (1976). Manganese and Zinc Relationships With Soils and Plants. MS.c. Thesis, Submitted to the Graduate Division, Univ. of Alex., Egypt. Advisors Com. Prof. Dr. A. Monem Balba.
-  Ahmad Yehia Galal El-Deen Sabet (1970). Iron Relationships with Soils and Plants. MS.c. Thesis, Submitted to the Graduate Division, Univ. of Alexandria. Advisors Com. Prof. Dr. A. Monem Balba.
-  M. Ahmad El-Mahdy (2000). Phytoremediation of Soil-Contaminated with Cadmium. MS.c. Thesis, Submitted to the Graduate Division of the Univ. of Alexandria. Advisors Com. El Sayed A. El-Khatib and A. Monem Balba.
-  Gamal M.H. El-Shebiny (1989). Lead Relationships with Soils and Plant. Ph.D. Thesis, Submitted to the Graduate Division, Univ. of Alexandria. Advisors Com. Prof. Dr. A. Monem Balba and Prof. Dr. El Sayed El-Khatib.
-  Nabil H. Baghdady (1966). Studies on Molybdenum Status and Availability in Some Egyptian Soils. MS.c. Thesis, Faculty of Agric, Univ. of Alexandria.

- 📖 Alloway, B.J. (ed). Heavy metals in soils 2nd edition. Blackie Academic and Professional. London.
- 📖 Alloway, B.J. (1995). Cadmiusu pp. 123-147.
- 📖 Ballba, A.M.; A. Osman and Ghattas (1980). Effect of Na_2CO_3 on the uptake of iron and distribution to ferrous and ferric iron in bean plants. Pflanzen Nehrung und Boden Kundo, 1980.
- 📖 Berger, K.C. and E. Troug (1964). Boron determination for some soils and plants. Soil Sci., 57: 25-36.
- 📖 Bingham, F.T.; A.L. Page; R.J. Mahler and T.J. Gonje (1976). Yield and cadmium accumulation of forage species in relation to Cadmium content of sludge-amended soils J. Env. Qual. 5: 57-61.
- 📖 Black, C.A. (1993). Soil Fertility Evaluation and Control Lewis Pub. Boca Raton Fla., USA.
- 📖 Cajuste, and Reggi, J. Laird (2001). The Relationships between the phytoavailability and extractability of heavy metals in contaminated Soils. In Iskandark Iskandor (ed). Environmental Restoration of Metals-Contaminated soils. Lewis Pub. Inprint of CRC Press.
- 📖 Chapman, H. (1966). Diagnostic Criteria for Plants and Soils. Univ. of California, DW. Agr. Sci.

-  Cooke, G.W. (1967). The Control of Soil Fertility.
-  Cothexcne Keller; A. Kayser; A. Keller and Rainer Schnin (2001). Heavy metals uptake by agricultural crops from sewage-sludge treated soils of the Upper Swiss Rhine Valley and the effect of time In I.K. Iskandar, (Ed.) 2001. CRC Press, Roca Baton, Fl.
-  FAO. (1980). Soil and plant Testing as a basis of fertilizer Recommendations FAO Soil Bul. 38/2.
-  Finck, A.(1968). Pflanzen and the Auswerting Ermittlung des Dmgenbedarks Pflanzenekrung U. Bodenkunde, 119: 197-208.
-  Hanway, J.J. (1978). Experimental methods for correlating and calibrating soil tests. Soil Testing and Plant Analysis Soil Sci. Soc. Am. J.
-  Hauser, M.L. (1975). The Calibration of Soil Tests for Fertilizer Recommendations.
-  Hauser, M.L. The calibration of soil tests for fertilization.
-  Huang, P.M. and I.K. Iskandar (Ed). Soils and Ground-water Pollution and Remediation Pasia Hfica & Oceania.
-  Huang, F.C.; P.V. Brady; E.R. Lindgren and P. Guerro (1998). Biodegradation of uranium-citrate complexes. Implications dor extraction of uranium fromsoils. Enu. Sci. Technol., 32: 379-382.
-  Jockson, M.L. (1965). Soil Chemical Analysis Englewood Cliffs N. J. USA.

-  Kabata-Pendias, A. and H. Pendias (1992). Trace elements in Soils and Plants 2nd Ed. CRC Press Boca Raton. FL.
-  Karim, A.G.M.S.; M. Hussain and Chaudry (1960). Studies on the manganese content and the distribution in some East Pakistan Soils, Soil Sci., 90: 129-132.
-  Kumar, P.B.; A.N.V. Dushenkov; H. Motto and Raskin (1995). Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from Soil Environ. Sci. Technol., 29: 1232-1238.
-  Laefer, G.W. (1947). The forms and reactions of manganese in the soils, Soil Sci. 63: 76-94.
-  Lindsay, W.L. and W.A. Novell (1978). Development of a DTPA Soil test for zinc, iron, manganese and Copper. Soil Sci. Soc. Am. J., 42: 421-428.
-  Magdi Selim, H. and Iskandar Iskandar (Ed). (1999). Fate And Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone CRC Press Boca Raton FL.
-  Mandal, L.N. (1961). Transformation of iron and manganese in water-logged rice Soils, Soil Sci., 91: 121-126.
-  Mehlich, A. (1957). Aluminum, iron, and pH in relation to lime-induced manganese deficiency. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 21: 625-628.
-  Mengel, K. and Kinby (1978). Principles of Plant Nutrition 3rd. 1st potash 1st. Wasblaufen-Bern. Switzerland.
-  Metwally, A.L. AH. El Damaty and A.A. Hamdy: Egypt. J. Soil Sci. 13: 65-78.

-  Elkhatab, E.A.; A.M. Balba; A.G. Thabet and A.M. Mahdy (2001). Extractability of Cd in contaminated soils amended with organic complexing agents. *Alex. Sci. Exch.*, 22 (2): 113-126.
-  Olson, S.R. Cole; C.V. Watanabe F.S. and Dean, L.A.: Estimation of available phosphates in soils by extraction with sodium bicarbonate. *Us. Dept. of Agris Circ.* 939.
-  Piper, C.S. (1950). *Soil and Plant Analysis*. pp. 43-59.
-  Shwartz, A.; W. Perry and Berchr (1958). *Surface active agents and detere*.
-  Soltanpour, P.N. and Schwab. A.P. : A new soil test for simultaneous extraction of macro and micro nutrients in alkaline soils.
-  Tayler, L.D. and M.B. McBride (1982). Influence of Ca, pH and humic acid on Cd uptake, *Plant and Soil*, 64: 259-262.
-  Thomas, G.W. (1982). Exchangeable cations, pp. 159-195 in L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney eds. *Methods of Soil Analysis Am. Soc. of Agron.*
-  Tounsend, W.N. (1972). *An introduction to the scientific study of the soil*. Better Tanner Ltd. Frame and London.
-  Tucker, T.C. and L.T. Kurtz (1955). A comparison of several chemical methods with the bioassay procedure for extracting Zn from Soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 19 : 477-481.
-  Vlamis, J. and D.E. Williams (1964). Iron and manganese relations in rice and barsley. *Plant And Soil*. 20: 221-231.

Walsh, L.M. and Beaton J.D. : Soil Testing and Plant Analysis. Soil Sci. Soc. of Am. Inc. Madison Wis. USA.

Williams, C.H. and D.J. David (1976). The accumulation in soil of cadmium residues from phosphate fertilizers and their effect on the Cd content of plants. Soil Sci., 121: 86-93.

Zayed, A.S.; Gowthm O.N. and N. Terry (1998). Phytoaccumulation of Trace elements by Wetlane Plants 1. Duckweed. J. rmv. Quol., 27: 712-721.

مراجع عربية :

أ.د. عبد المنعم بلبع - خصوبة الأراضى والتسميد (١٩٨٤) - الناشر دار المطبوعات الجديدة ، الإسكندرية .

أ.د. عبد المنعم بلبع - الأسمدة والتسميد (١٩٩٤) - الناشر منشأة المعارف، الإسكندرية .

أ.د. عبد المنعم بلبع - استزراع أراضى الصحارى والمناطق الجافة فى الوطن العربي (١٩٧٧) - الناشر منشأة المعارف ، الإسكندرية

أ.د. عبد المنعم بلبع - الأراضى المتأثرة بالأملاح - الناشر FAO .

أ.د. محمود عبد الجواد محمد - ندوة محمد بكر أحمد عن العناصر المغذية الصغرى فى إطار التسميد المتكامل .

عبد المنعم بلبع



- أستاذ علوم الأراضى والمياه بقسم الأراضى والمياه بكلية الزراعة بجامعة الإسكندرية منذ عام ١٩٧٠ .

- اصدر كتباً متعددة فى علوم الأراضى والمياه ونشر أكثر من ثمانين بحثاً فى هذا المجال فى الدوريات العلمية المصرية والأجنبية .

- اصدر وراس تحرير مجلة الاسكندرية لتبادل العلوم Alex.Sci Exch لتدعم النشر العلمى فى وقت كان النشر العلمى فى مصر يمر بأزمة خانقة .

- تخرج فى كلية الزراعة بالقاهرة ثم حصل على دبلوم على فى الإحصاء من معهد الإحصاء بجامعة القاهرة والتحق بمعهد الصحافة بجامعة القاهرة

ولكنه قبل أن يتم دراسته فيه أوفد إلى الولايات المتحدة الأمريكية حيث حصل على درجة الماجستير من جامعة اريزونا سنة ١٩٥٣ ثم حصل على درجة الدكتوراه من جامعة البنوى سنة ١٩٥٦ وعاد إلى مصر حيث التحق بعمله قبل سفره إلى الولايات المتحدة -أخصانياً فى قسم الكيمياء بوزارة الزراعة ثم عين مدرسا بقسم علوم الأراضى بكلية الزراعة بجامعة الإسكندرية حيث يعمل حتى اليوم متدرجاً إلى وظيفة أستاذ.

- وخلال هذه الفترة الطويلة ساهم فى تدريس مقررات علم الأرض لطلاب مرحلة البكالوريوس والدراسات العليا وقام بدراسات متعددة فى مجالات هذا العلم منها دراسات إستصلاح واستزراع الأراضى ودراسات النتروجين والفوسفور والبوتاسيوم وكيمياء الصور السمادية المختلفة فى الأراضى المصرية ومدى حاجة المحاصيل المصرية للعناصر الكبرى فى الأرض على اختلاف أنواعها .

- وقد اهتم الكاتب بالتعبير الكمي عن استجابة المحاصيل للتسميد وحساب كفاءة السداد والتعبير رياضياً عن أثر العوامل المختلفة سواء الأرض أو درجة الملحية وغيرها على كفاءة هذا السداد وتصحيح بعض المفاهيم التى كانت شائعة فى تقدير خصوبة الأراضى وحساب الإضافة الاقتصادية من السداد .

- وفى مجال الحصر التصنيفى للتربة قام الكاتب بعمل أول حصر تصنيفى لإراضى الساحل الشمالى الغربى .

- كما ساهم فى دراسات مدى تلوث مياه غرب الدلتا .

- وقد دأب الكاتب على المساهمة فى لجان تطوير التعليم الجامعى وما يعقد من مؤتمرات لهذا الغرض ونشر مقالات متعددة ذات صلة وثيقة به وقدم مذكرة لمؤتمر إدارة وتنظيم الجامعات .

- وقد ساهم الكاتب فى العديد من المؤتمرات الدولية ورأس بعض جلساتها وقد أتاح ذلك له زيارة جميع الدول العربية والعديد من دول العالم الأخرى بأوروبا وأمريكا وكانت هذه المؤتمرات فرصة يندر أن تتاح للكثيرين وتحدث إلى العديد من أكبر خبراء هذا التخصص .

- وقد كلفته اللجنة الاقتصادية والاجتماعية لغرب آسيا ESCWA بكتابة التقرير القطرى عن برنامج الأمم المتحدة UNEP بتقدير تكلفة مقاومة التصحر فى العالم ثم افده إلى سلطنة عمان لمقاومة التصحر فيها ورأس لجنة كونتها عدة منظمات دولية هى منظمة الغذاء والزراعة ومنظم UNESCO وبرنامج الأمم المتحدة للتنمية UNEP لدراسة حالة تصحر الأراضى بالملكة الأرد وأوفدته منظمة الزراعة العربية رئيساً للجنة من خبراء عدة دول لدراسة تهدف إلى تحسين بإنتاج ما ولاية مكثاس بالملكة المغربية .

- ودعته منظمات UNESCO,FAO والجمعية الدولية لعلوم الأراضى للمساهمة فى اجتماعات لود إراضى العالم فى جنيف وروما ثم دعته منظمة FAO لوضع كتاب قامت بنشره عن الأراضى الملحية

- وعينتته وزارة الزراعة المصرية رئيسامناويا للجنة من الخبراء المصرين وغيرهم لدراسة بحوث الأراضى رة إلى سر وحالة المعامل على مستوى الجمهورية وأصدر مكتب المنظمة فى الشرق الأوسط كتاباً عن أعمال اللجنة .

- وفى السنوات العشرين الأخيرة قام الكاتب بوضع نحو عشرين كتاباً باللغة العربية و الإنجليزية تعتبر مرجعاً للدارسين فى هذا المجال والعاملين فيه فى أنحاء الوطن العربى .

- حاصل على جائزة الدولة التقديرية فى العلوم الزراعية عام ٢٠٠١ .

